

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GUY BOHIN

1^{re} THESE. — ACTIONS SUR LES ÉLASTOMÈRES DES HYDROXYMÉTHYL-
RÉSORCINOLS ET RÉSINES DÉRIVÉES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 décembre 1959 devant la Commission d'examen :

MM. CHAMPETIER, *Président.*

WILLEMART, }
MAGAT, } *Examineurs.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

GUY BOHIN

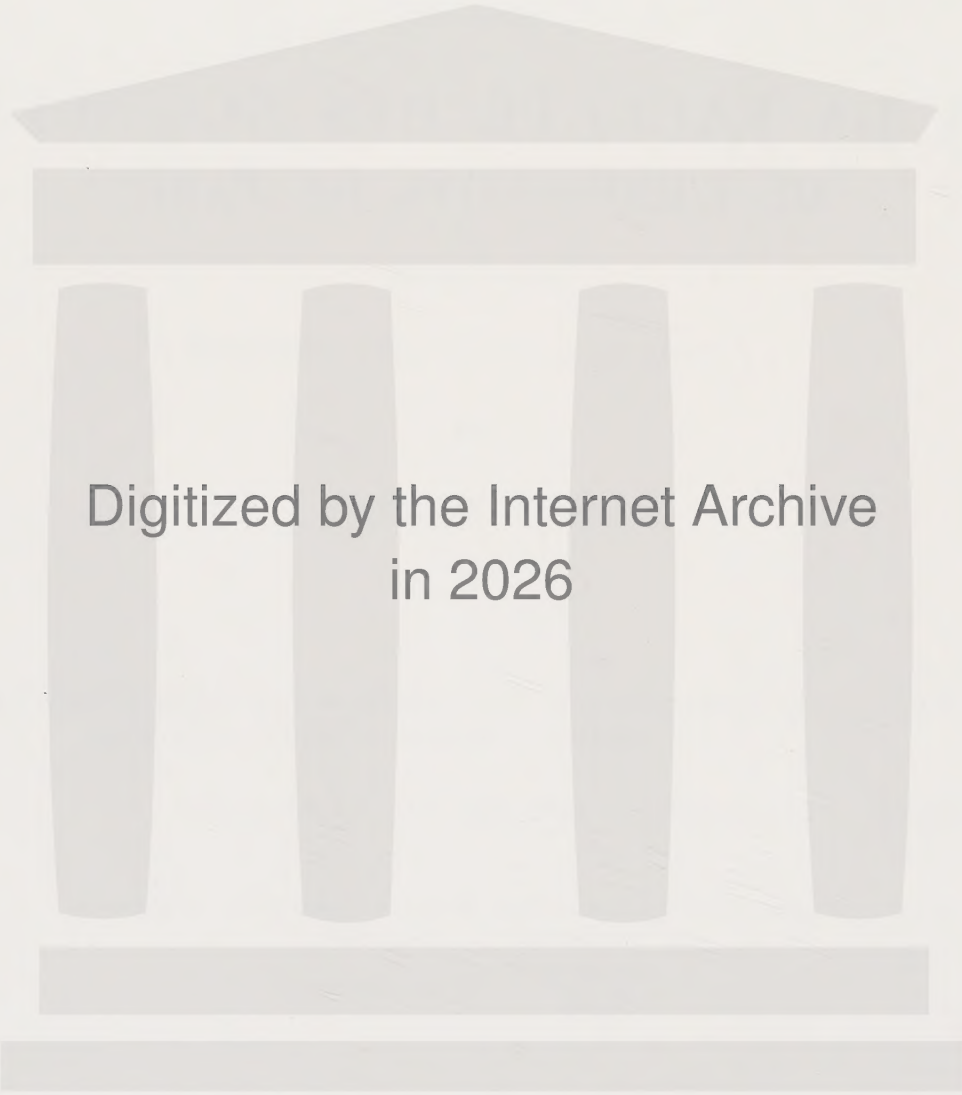
1^{re} THESE. — ACTIONS SUR LES ÉLASTOMÈRES DES HYDROXYMÉTHYL-
RÉSORCINOLS ET RÉSINES DÉRIVÉES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 décembre 1959 devant la Commission d'examen :

MM. CHAMPETIER, *Président.*
WILLEMART, } *Examineurs.*
MAGAT, }





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556003_0027

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	CUVILLIER	T Micropaléontologie.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	JUNG	T Pétrographie.
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	WIEMANN	T Chimie organique et structurale.
BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste.
PLANTEFOL	T Botanique.	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	DESTOUCHES	T Théories physiques.
PRÉVOST	T Chimie organique.	M. PRUVOST	T Géologie.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	AMIEL	T Chimie générale.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	HOCART	T Minéralogie.
WYART	T Minéralogie.	J.-P. MATHIEU	T Physique (option) (Orsay).
TEISSIER	T Zoologie.	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T Biologie végétale.	MAY	T Zoologie (Orsay).
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie.
MONNIER	T Physiologie générale.	FELDMANN	T Biologie végétale marine.
PIVETEAU	T Paléontologie.	GUINIER	T Physique des solides.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	JOST	T Physiologie comparée.
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématique.
LAFFITTE	T Chimie générale.	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
COULOMB	T Physique du globe.	MALAVARD	T Aviation.
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T Calcul différentiel.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	NORMANT	T Synthèse organique.
P. DRACH	T Zoologie.	BÉNARD	T Chimie minérale.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T Génétique.	DUGUÉ	T Statistiques mathématiques.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.).
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.) Orsay.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	ULRICH	T Physiologie végétale.
LUCAS	T Recherches physiques.	MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
ARNULF	T Optique appliquée.	CHADEFAUD	T Botanique.
M. MORAND	T Enseignement de Physique.	DESTRIAU	T Physique (M.P.C.).
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	Mlle LE BRETON	T Physiologie générale.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	SALEM	T Mathématiques générales.
DANJON	T Astronomie.	LELONG	T Mathématiques générales.
PETIT	T Biologie maritime.	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	EHRSMANN	T Topologie algébrique.
GALLIEN	T Embryologie.	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
EICHHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.).	GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.).	GODEMENT	T Mathématiques (M.G.P.).
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique.	PISOT	T Technique mathématique de la Physique.
THELLIER	T Physique du Globe.	E. ROCH	T Géologie.
L'HÉRIETIER	T Génétique.	SCHATZMANN	T Astrophysique.
GRIVET	T Radioélectricité.	TERMIER	T Paléontologie stratigraph.
PONCIN	T Mécanique générale.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.	LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
QUELET	T Chimie organique.	RIZET	T Génétique.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
		Mme TONNELAT	T Relativité.
		DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
		SOUCHAY	T Chimie générale.

AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.	VILLE	T	Econométrie.
BRUSSET		Chimie minérale.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Mme CHAIX		Chimie biologique.	FREYMANN	T	Physique générale.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
LEDERER	T	Chimie biologique.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques.	ARNOULT	T	Electronique.
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
COTTE	T	Physique (Orsay).	DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).	G. LUCAS	T	Géologie.
A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	ALLARD		Chimie physique.
OLMER	T	Energétique générale.	BERTHELOT		Physique nucléaire et Radioactivité.
ROUAULT	T	Physique générale.	BRICARD		Météorologie et Physique de l'atmosphère.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiologie.
BARCHEWITZ		Chimie physique.	FRIEDEL		Physique des Solides.
BROSSEL		Physique atomique.	M. JULIA		Etude des Molécules organiques complexes.
BUSER		Physiologie comparée.	LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
CAMUS		Physiologie végétale (3 ^e cycle).	MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements.
CASTAING		Physique générale.	Mlle QUINTIN		Electrochimie.
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.	MONOT	T	Chimie du métabolisme.
MOYSE		Physiologie végétale (Orsay).	BENOIT	T	Physiologie animale.
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
POSSOMPES		Zoologie.	CHARLOT	T	Chimie analytique.
PULLMANN		Chimie théorique.	HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.	Secrétaire Général		C. MONIER
TONNELAT		Biologie physico-chimique.			

S O M M A I R E

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>EXAMEN PLUS APPROFONDI DES TRAVAUX ANTERIEURS</u>	5
- Résines résorcyliques	5
- Renforcement du caoutchouc par les résines synthétiques	7

C H A P I T R E I

HYDROXYMETHYLRESORCINOLS ET TRIMERE

<u>Préparation</u>	12
<u>Identification</u>	13
<u>Propriétés physiques</u>	17
- Etude des variations de solubilité au cours du temps	18
- Variation de la coloration au cours du temps	19
- Variation de la masse moléculaire, en fonction du temps et de la température..	20
<u>Propriétés chimiques - formation du trimère</u>	22
- Action de l'alcool benzylique	22
- Action du chlorure de benzoyle	23

C H A P I T R E I I

POLYCONDENSATION DES HYDROXYMETHYLRESORCINOLS

OBTENTION DE FINES PARTICULES

	Pages
<u>Particules à faible degré de condensation</u>	24
- Préparation	24
- Influence du pH sur la formation des particules	25
- Agglomération des particules en vue de faciliter leur séparation	26
- Propriétés	28
- Eau de polycondensation résiduaire	28
 <u>Particules à haut degré de condensation</u>	 30
- Préparation	30
 <u>Méthode d'obtention directe, de particules à haut degré de condensation</u>	 31
 <u>Etude Physico-Chimique des particules de résines précondensées</u>	 32
- Microphotographies électroniques	32
- Détermination de la surface spécifique des particules	32
- Détermination du pH des particules au contact de l'eau	33
- Densité apparente des particules	33

C H A P I T R E I I I

ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES DE CAOUTCHOUCS RENFERMANT DES HYDROXYMETHYLRESORCINOLS ET RESINES DERIVEES

Pages

POLYISOPRENE NATUREL

<u>Modifications apportées aux vulcanisats par les hydroxyméthylrésorcinolés</u>	36
- Technique d'incorporation	
- Etude comparative des propriétés méca- niques selon le mode d'incorporation	

<u>Modifications apportées aux vulcanisats par les par- ticules à faible degré de condensation (particules rouges)</u>	43
--	----

<u>Modifications apportées aux vulcanisats par les par- ticules à haut degré de condensation (particules noires)</u>	45
--	----

POLYETHYLENE CHLOROSULFONE (HYPALON)

<u>Modifications apportées aux vulcanisats par les monomères hydroxyméthylrésorcinolés et résines déri- vées</u>	50
Technique d'incorporation	
- Etude comparative des propriétés mécaniques.	

ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ASSOCIATIONS ELASTOMERES-PARTICULES TRIDIMENSIONNELLES

Etude et microphotographies	56
-----------------------------------	----

C H A P I T R E I V

QUELQUES CONSIDERATIONS THEORIQUES

POSSIBILITES D'INTERACTION, RESINES RESORCYLIQUES-ELASTOMERES

Possibilités de réaction entre le caoutchouc
naturel et les hydroxyméthylrésorcinols 62

Possibilités de réaction entre le polyéthylène
chlorosulfoné et les hydroxyméthylrésorcinols 65

POSSIBILITES D'INTERACTION, PARTICULES-TRIDIMENSIONNELLES ELASTOMERES

CONCLUSION 74

ANNEXE 76

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 80

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Caoutchouc, sous la direction de Mr le Professeur A. WILLEMART, qui a bien voulu suivre les progrès de ce travail, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude, pour la bienveillance et l'intérêt qu'il m'a témoignés.

Ces efforts, pour se concrétiser, ont bénéficié de l'aide autant matérielle que morale, qu'a bien voulu m'accorder la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, et en particulier son Directeur Scientifique Mr le Professeur PAUL; qu'on me permette de lui adresser mes sentiments de gratitude et mes remerciements, pour la confiance et l'appui qu'il m'a accordés.

Je suis particulièrement heureux d'exprimer ma vive reconnaissance à Mr J. LE DRAS, Inspecteur Général Scientifique de l'Institut Français du Caoutchouc et des Instituts d'Outre-Mer, pour l'assistance et les conseils précieux que j'ai trouvés auprès de lui.

Je voudrais également exprimer ma respectueuse gratitude et mes vifs remerciements à l'Ecole de l'Enseignement Technique de l'Institut Français du Caoutchouc et au Département des Recherches, dont les collaborateurs m'ont prodigué conseils éclairés et assistance matérielle.

Je suis particulièrement heureux de remercier Mr C. FINAZZI, Directeur Adjoint du Centre de Recherches, qui a suivi l'évolution de cette étude après m'en avoir donné la ligne de conduite; j'ai toujours trouvé près de lui les conseils qui m'ont aidé à parfaire mon enseignement. Qu'il me permette de l'assurer de mon entier dévouement.

Je tiens à remercier MM. CHERITAT et FOURNIER, Ingénieurs au Centre de Recherches pour les discussions fécondes qu'ils m'ont permises, et les remarques judicieuses qui ont favorisé mon travail.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble des membres du personnel de l'Institut Français du Caoutchouc, pour leurs sympathiques encouragements, et leur amicale assistance.

I N T R O D U C T I O N

Le renforcement des élastomères, se manifeste par une augmentation significative de certaines de leurs propriétés mécaniques; ce résultat, est obtenu par l'incorporation durant le travail de la gomme, de charges tels que les noirs de carbone, possédant des caractéristiques particulières. De nombreuses tentatives ont été faites, pour essayer de définir puis de résoudre le problème; plusieurs théories ont été avancées, parfois sans support expérimental, et le plus souvent basées sur des observations empiriques. Du fait même de la complexité du phénomène, et de l'importance de ses répercussions pratiques, dans le domaine du pneumatique, il n'est pas étonnant, que la plupart des travaux publiés sur la question, soient surtout technologiques; mais cela n'éclaire en rien le mécanisme de ce phénomène. Il n'est même pas encore possible de dire s'il est de nature physique ou chimique, et, fait plus grave, il n'existe pas de critères fondamentaux, permettant de définir le renforcement, qui est actuellement mis en évidence par des essais pratiques, dont le plus valable est l'essai d'usure, d'une bande de roulement de pneumatique.

La majorité des études effectuées sur le renforcement, se situent sur les associations caoutchouc-noir de carbone. Toutefois, le noir de carbone est un matériau complexe, chimiquement mal défini, qui d'après certains auteurs (1 - 2 - 3), possède à sa surface des fonctions chimiques, dont certaines seraient susceptibles de réagir avec les caoutchoucs. Par ailleurs, sur le plan des connaissances physiques, les caractéristiques les plus connues des noirs de carbone sont : leur finesse **et** leur porosité. On a pu déterminer à l'aide du microscope électronique, que les particules élémentaires ont, suivant le noir renforçant, des dimensions comprises entre 300 Å et 500 Å ; et grâce aux mesures de surface spécifique, on a pu mettre en évidence leur degré de porosité.

La notion même de renforcement, paraît liée au malaxage de la gomme, en présence de ces particules fines. Les travaux récents de WATSON (4) ont mis en évidence l'apparition de radicaux libres durant le malaxage. On peut considérer les particules de noir, comme étant formées par une superposition de couches d'atomes de carbone, dont la discontinuité, ou l'insaturation autorisent l'apparition de sites

actifs, susceptibles de fixer des radicaux libres, faisant ainsi du noir un "accepteur". La formation de liaisons caoutchouc-noir, pourrait être expliquée par la rupture des longues chaînes linéaires, sous l'influence d'une énergie de cisaillement qui pourrait atteindre localement, des valeurs élevées, durant le malaxage; les tronçons de macromolécules qui en résultent, sont susceptibles de se fixer sur des particules de noirs. Ceci paraît confirmé expérimentalement par l'insolubilisation partielle de l'élastomère. Une telle réaction modifie donc considérablement la forme, et la grandeur moléculaire des chaînes, avec pour conséquence possible, une modification du degré de cohésion du matériau. Il est bon de préciser toutefois, que ces interactions entre particules et macromolécules linéaires, n'ont de sens sur le plan "renforcement", que si une considération d'ordre dimensionnelle est respectée. Il semble que le renforcement ne puisse plus avoir lieu, si le diamètre moyen des particules s'élève au-dessus d'un certain niveau.

Ces idées, que nous venons d'exposer, pourraient expliquer les échecs des différents auteurs, qui ont essayé de reproduire le phénomène du renforcement en se passant du malaxage. TWISS, NEALE et HALE (5), ont tenté d'incorporer une résine soluble au latex, mais ils ont obtenu un produit ayant l'aspect et les propriétés du cuir. Reprenant cette idée, LE BRAS et PICCINI (6), ont décrit un procédé dit de "renforcement direct" du latex, par une résine résorcylique, et contrairement à TWISS, ils ont obtenu une matière caoutchoutique, qui se caractérise par des valeurs élevées de résistance à la rupture et au déchirement, mais des modules assez moyens, tandis que la résistance à l'abrasion est finalement médiocre. L'étude de ce latex "renforcé" a été reprise par PINAZZI, CHERITAT et Mme BILLUART (7), qui ont tenté d'améliorer les modules et la résistance à l'abrasion, tout en conservant le plus possible, les propriétés jugées favorables. L'un des défauts constaté, est la fragilité de ce mode de renforcement aux effets conjugués de la chaleur, et surtout des efforts mécaniques répétés, ce qui les a amené à proposer le terme de "pseudo renforcement", pour caractériser le comportement des vulcanisats obtenus directement à partir des gels latex-résine, ceci afin de bien marquer la différence qui existe, entre ces caoutchoucs, et les vulcanisats réellement renforcés, par malaxage du caoutchouc avec des noirs de carbone ou des silices. La structure globulaire du gel de latex pourrait bien être responsable d'un ensemble de propriétés mécaniques typiques, et qui ne seraient pas

susceptibles de modifications importantes. A la suite d'examens au microscope électronique, on a en effet constaté que ces "latex renforcés", étaient constitués par un assemblage de globules de caoutchouc, provenant du latex, les zones interstitielles, étant occupées par la résine, d'où une macrostructure hétérogène, qui ne peut avoir aucun point commun avec celle observée pour les noirs de carbone introduits dans le caoutchouc par malaxage. De tout ceci nous avons gardé l'idée de l'utilisation possible d'une résine synthétique, comme moyen d'étude du renforcement des élastomères, condition de passer par l'intermédiaire du malaxage.

En effet, l'une des hypothèses susceptible d'être retenue, est celle de la formation de liaisons chimiques entre les molécules d'élastomères et les particules de noirs, mais malgré les travaux de STUDEBAKER (1), il reste, comme nous l'avons déjà signalé, trop d'incertitudes sur le nombre et la nature des fonctions chimiques portées par les noirs, pour que ceux-ci puissent servir de base à une étude à caractère chimique valable. En revanche, il semble plus facile de réaliser avec des corps chimiques connus, une résine finement dispersée, et possédant des groupements réactifs déterminés.

Il fallait pour cela mettre au point une résine qui puisse être incorporée au caoutchouc sec. Tous les essais jusqu'ici effectués, en vue d'obtenir un renforcement du caoutchouc, par incorporation sur malaxeur de la résine résorcinol-formaldéhyde desséchée, avaient conduit à des échecs, sans doute imputables au faible degré de dispersion. En étudiant les conditions de formation de cette résine PINAZZI et PAUTRAT (8 et 9) ont pu isoler 2 substances, qui sont les premiers termes de la condensation résorcinol-formaldéhyde. Ils ont montré qu'il s'agissait du monohydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène et du dihydroxyméthyl-4-6-dihydroxy-1-3-benzène; ces produits dont la grandeur moléculaire est respectivement de 140 et 170, se présentent sous forme de cristaux blancs, très solubles dans la pyridine, moins solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans le benzène. Ces produits fondent à une température définie en libérant de l'eau de polycondensation, et en donnant une résine infusible et insoluble. L'aptitude de ces corps à la polycondensation, est tout à fait remarquable, celle-ci est initiée par la chaleur, ou par un catalyseur acide; et elle nous a permis d'isoler un trimère, et des résines à différents degrés de condensation. Nous avons ainsi à notre disposition

une série de corps de dimensions variées et ne possédant que des groupements hydroxyles (phénoliques et alcooliques). Ceci nous a paru plus favorable que le cas du caoutchouc.

On a cherché à voir, en effet, si l'on pourrait mettre en évidence des réactions chimiques, entre les dérivés résorcyliques à divers degrés de condensation, et quelques élastomères types. Nous avons retenu deux caoutchoucs, de constitution chimique totalement différente : le polyisoprène naturel, élastomère polvéthylénique dont la réactivité est liée aux doubles liaisons; et le polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon), élastomère à chaîne polymérique paraffinique possédant des groupements latéraux chlorés, et surtout chlorure d'acide-sulfonique dont il a une grande réactivité chimique. Dans le cas du caoutchouc naturel, on peut évoquer la possibilité de l'attaque des doubles liaisons par les monomères, avec formation de noyau chroménique. Dans le cas de l'Hypalon, la réaction est plus évidente, et aurait lieu entre les endogènes des monomères, et les fonctions chlorure d'acide de l'élastomère.

Pour l'étude de réactions de renforcement, nous pensons avoir apporté une certaine contribution, en particulier, en ce qui concerne la possibilité de créer des liaisons chimiques déterminées entre charge-élastomère, mais nous n'avons pas sous-estimé les difficultés qu'il y avait à mettre en évidence de telles réactions chimiques. Nous avons eu la chance par ailleurs, de pouvoir isoler plusieurs types de charges synthétiques, dont certaines se comportent d'une façon assez analogue aux noirs de carbone.

EXAMEN PLUS APPROFONDI DES TRAVAUX ANTERIEURS

Avant d'aborder la description du travail expérimental, nous avons entrepris une étude bibliographique sur la chimie des résines résorcyliques, et l'emploi des résines synthétiques en général, dans le renforcement des élastomères. Cet examen doit nous permettre de montrer certains aspects du problème que nous avons à traiter, et que nous n'avons pu qu'effleurer dans l'introduction.

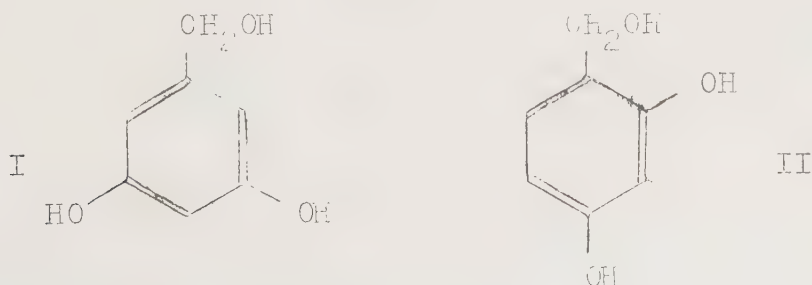
A - Résines résorcyliques

Au cours d'études sur les résines formo-phénoliques on a remarqué que les polyphénols, sont beaucoup plus réactifs que les monophénols, vis à vis du formaldéhyde, le second hydroxyle, activant les hydrogènes du cycle benzénique. Ceci est particulièrement vrai pour le résorcinol, où les hydroxyles en méta, rendent très réactives les positions ortho et para.

BAEYER (10) en 1872, obtient des produits résineux par condensation du résorcinol avec différents aldéhydes, dont l'acétaldéhyde et la formaldéhyde. CARO (11), opère la condensation résorcinol-formaldéhyde, en présence d'acide chlorhydrique dilué, et isole un produit qu'il décrit comme étant le tétrahydroxydiphényl-méthane.

SEN et SARKAR (12) condensent : résorcinol sur formaldéhyde en milieu sodique, puis par précipitation avec l'acide acétique dilué, obtiennent une poudre blanche, qu'ils identifient à l'alcool-op-dihydroxybenzylique. Nous avons démontré que, dans les conditions où ils opèrent, les auteurs n'ont pu séparer le monomère décrit, mais qu'ils obtiennent un polymère.

BOEHM et PARLASCA (13) préparent des dérivés méthylolés du résorcinol, par réduction des aldéhydes dicarboxylés correspondants. Le composé I est stable et n'est pas sensible à l'action des acides, alors que le composé II



n'a pu être séparé sous une forme monomère.

DUBRISAY et PAPAULT (14) étudient le pourcentage de gel formé par la condensation alcaline, résorcinol-formaldéhyde. Ils déterminent que le rapport moléculaire aldéhyde/phénol, a une grande importance sur la vitesse de résinification, et que le taux de gel, est fonction de la concentration en catalyseur alcalin.

L'étude des réactions de condensation des phénols et du formaldéhyde, a donné lieu à de nombreux travaux, particulièrement dans le cas des mono et diphénols. Les controverses sur l'interprétation du mécanisme des réactions, et sur la nature des produits obtenus sont nombreuses. En effet si aux premiers stades, il est parfois possible d'isoler les produits intermédiaires, cette séparation devient illusoire, dès que l'on arrive à des produits de condensation plus poussée. Les auteurs ont été amenés à avancer des hypothèses s'appuyant, d'une part sur l'existence des produits formés au début de la réaction, et d'autre part sur le dégagement ultérieur de substances, telles que l'eau et le formaldéhyde. Cependant, tous paraissent d'accord pour penser que la réaction se fait en deux phases : formation de phénols-alcools, et réaction des phénols-alcools entre eux.

Au début les auteurs supposaient que, par action du formaldéhyde sur les phénols, il se formait des ponts méthyléniques (15 - 16), avec élimination d'eau. Les phénols-alcools jouant un rôle intermédiaire, en réagissant sur l'hydrogène acide d'une autre molécule de phénol-alcool, ou de phénol avec départ d'eau.

Par la suite, ces idées furent abandonnées, en effet il fallait expliquer la perte de formaldéhyde, et l'élimination excessive d'eau. Les auteurs (17 - 18 - 19) ont alors émis l'hypothèse de la formation d'un composé à pont éther-oxyde labile, à partir de deux molécules de phénol-alcool; ce composé libérerait du formaldéhyde par craquage, en formant un pont méthylénique. La perte d'eau serait due :

- soit à la déshydratation intra-moléculaire des phénols-alcools, conduisant aux méthylènes quinones (20)
- soit à la formation de liaisons pontales inter-chaînes, dues à l'action du formaldéhyde libéré précédemment.

Ces deux théories sont disputées. Résumons, le nombre d'auteurs admettant la formation de méthylènes quino-nes (21), permettent d'expliquer facilement la coloration des phénoplastes. Cependant les formes trimères, qui seules ont pu être isolées, par suite de leur stabilité, sont incolores (22); de plus, elles n'ont réellement les caractéristiques d'une résine. En revanche, dans certaines conditions, plusieurs molécules de formaldéhyde se fixant sur un phénol, conduiraient à une chaîne polycynétréplénique (23), qui par déshydratation, laisserait apparaître les doubles liaisons responsables de la coloration de la résine.

B - Renforcement du caoutchouc par les résines synthétiques

Bien que l'étude bibliographique des noirs de carbone ait fait l'objet de nos préoccupations, il ne semble pas nécessaire de la rappeler ici; ceci nous entraînerait d'ailleurs trop loin, et sortirait du cadre de notre sujet. Nous nous limiterons donc, à la bibliographie du renforcement du caoutchouc par les résines synthétiques.

Des tentatives ont été faites, en vue d'obtenir une amélioration des propriétés du caoutchouc, par incorporation ou formation "in-situ", de résine dans le latex. Dans le domaine d'application de la résine résorcinol-formaldéhyde, on peut citer le renforcement du latex. Rappelons le travail de TWISS, NEALE et HALE (3) relatif à la préparation de mélange latex-résine, par formation *in situ* du latex, des constituants de mélange. Ces auteurs ont fait des observations intéressantes. Ils écrivent : "... En somme, en utilisant le produit de condensation en solution alcaline de formaldéhyde et d'un polyphénol, comme le résorcinol, l'hydroquinone ou le pyrogallol, à réaliser la formation de la résine, sans que cette dernière se sépare ultérieurement. Dans ces conditions la dissolution de résine soluble en milieu alcalin, peut être ajoutée au latex, de façon à réaliser un mélange homogène, qui s'accompagne d'un épaissement du latex. En évaporant une couche de ce mélange, la condensation, ou la polymérisation de la résine se poursuit, et on obtient une feuille de structure uniforme, ayant la consistance du cuir..." Les meilleurs résultats auraient été obtenus avec le résorcinol, mais aucune valeur numérique n'est donnée. Des résultats plus positifs ont été acquis par ELLAS et PICCHI (6), qui décrivent l'utilisation d'une certaine résine résorcinol-formaldéhyde, laquelle, à son stade initial est soluble en milieu aqueux, et est utilisée sous forme d'un condensat miscible au latex. Le mélange de latex et de résine, constitue

un ensemble micellaire, qui garde sans doute cette structure après gélification du latex, puis vulcanisation. On a pensé, que cette résine poursuivait sa polycondensation au sein du caoutchouc, créant peut-être ainsi une structure "renforçante" dans laquelle les globules de caoutchouc seraient reliés entre eux, par l'intermédiaire de liaisons, au sujet desquelles on ne peut guère faire d'hypothèse. Cette idée a été fortement ébranlée par certains de nos résultats, et plus spécialement par la découverte du trimère des hydroxyméthylrésorcinols. Malgré les précautions dont on s'entoure pour préparer la résine soluble, celle-ci évolue très vite, ce qui se traduit par une augmentation notable de sa viscosité, et nuit gravement à la reproductibilité des opérations. Les propriétés mécaniques obtenues sont la première vue intéressante, en particulier la résistance à la rupture et au déchirement; toutefois, les modules sont intermédiaires entre ceux d'un caoutchouc pure gomme, et ceux d'un caoutchouc renforcé par un noir.

PINAZZI, CHERITAT et Mme BILLUART (7) ont repris les travaux, en cherchant à améliorer la reproductibilité des expériences précédentes, afin de se rapprocher des propriétés classiques du renforcement. Ils ont proposé plusieurs modifications qui améliorent la préparation et certaines propriétés de ces caoutchoucs, mais ils ne sont pas parvenus à résoudre le problème essentiel, consistant à atteindre le véritable renforcement. Ils sont arrivés à la conclusion que l'on avait affaire à un ensemble de phénomènes complexes, impossibles à analyser sur un plan fondamental, et par surcroît, que les effets produits sur les propriétés mécaniques des vulcanisats, ne pouvaient pas être tout à fait assimilés à ceux du renforcement classique. Ils ont même proposé le terme de "pseudo-renforcement", pour marquer la différence certaine avec le phénomène de référence. Depuis rien n'est venu contredire ce fait. Mais au contraire, certains examens au microscope électronique ont confirmé les différences morphologiques, entre le pseudo renforcement et le renforcement vrai. On arrive à penser que la structure globulaire, révélée par certaines micrographies électroniques des gels latex-résine, serait responsable d'un ensemble de propriétés liées à cette morphologie, et par suite non susceptible de modifications importantes. Un fait intéressant à signaler, est que si l'on fait subir une mastication au coagulum latex-résine, on provoque une destruction de la structure globulaire et de la répartition caoutchouc-résine. Ce caoutchouc prend après malaxage la consistance d'un mastic, qui, même malaxé avec des noirs de carbone, et vulcanisé avec des ingrédients appropriés, se révèle avoir de très mauvaises propriétés.

Signalons que dans la publication précédente, l'étude ne s'est pas bornée aux résines résorcinol-formaldéhyde, mais aussi aux résines urée-formaldéhyde; mélamine-formaldéhyde; mélamine-résorcinol-formaldéhyde.

On trouve également sur ces questions plusieurs Brevets (24 à 38). Dans le même ordre d'idée VAN ALPHEN (39) a découvert un procédé sensiblement différent, qui consiste en la formation de résines d'aniline ou de mélamine-formaldéhyde, au sein d'un latex stabilisé et acidifié. Dans ce cas, le mélange latex-résine, n'est ni moulable, ni gélifiable, il floccule spontanément, et le produit final doit être lavé et séché. Les opérations classiques de malaxage et de mélangeage interviennent alors, comme pour un caoutchouc renforcé par du noir de carbone. Il ne s'agit donc plus à proprement parlé d'un renforcement du latex, mais plutôt d'un renforcement du caoutchouc, en partant d'un mélange latex-résine. Avec 30 % de résine d'aniline ou de mélamine-formaldéhyde, on obtient un caoutchouc ayant des propriétés à première vue très proches de celles d'un mélange à base de noir renforçant avec 40 à 60 % de résine, le produit obtenu est dur et cassant. VAN ALPHEN suppose que cette action est due à des liaisons chimiques résine-caoutchouc, liaisons d'une énergie élevée, puisque résistant aux forces de cisaillement du malaxage; mais aucune preuve expérimentale n'a pu jusqu'à présent être apportée. Il semble à l'analyse de tous ces essais, qu'il soit encore difficile d'obtenir avec les résines synthétiques, un renforcement des élastomères, entièrement comparable à celui qui est obtenu avec les noirs de carbone.

Un fait nouveau, d'une grande portée, paraît ressortir des travaux de WATSON (4); celui-ci considère que le phénomène de renforcement, peut être lié au malaxage de la gomme. Il a essayé d'éclaircir ce mécanisme, et indiqué des raisons de supposer une interaction de nature chimique entre le noir de carbone et le caoutchouc. Il a montré que sous l'action de certains efforts mécaniques, on pouvait provoquer des scissions de chaînes, avec apparition de radicaux libres, ceux-ci pouvant, soit se recombinaison entre eux, soit se désactiver, soit se combiner avec des substances possédant des sites actifs, comme c'est le cas par exemple pour les noirs de carbone. La réaction entre les molécules linéaires et les particules tridimensionnelles, et l'insolubilité qui en est la conséquence, nous paraissent être des guides précieux vers la recherche d'une théorie du renforcement.

Notre travail a été subdivisé de la façon suivante :

- Isolement, identification, et étude des propriétés physiques et chimiques de deux monomères hydroxyméthylés du résorcinol (le monohydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène et le dihydroxyméthyl-4-6-dihydroxy-1-3-benzène).
- Préparation à partir des monomères précités, de particules fines tridimensionnelles à divers degrés de condensation; qui font par ailleurs l'objet d'une étude physico-chimique.
- Action de ces résines de degrés de condensation variables, sur les propriétés de deux élastomères : le caoutchouc naturel et le polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon). Cette investigation technologique étant complétée par des microphotographies électroniques.
- Etude théorique sur les possibilités de fixation des divers polycondensats sur les deux élastomères choisis, et deux de leurs substances modèles de la chimie organique.

CHAPITRE I

HYDROXYMETHYLRÉSORCINOLS ET TRINERE

Certaines préparations de résines résorcinol-formaldéhyde, effectuées selon le procédé déjà décrit (1), laissent parfois apparaître des cristaux blancs en forme d'aiguilles. On constate, que lorsque ces cristaux se forment, la préparation du latex renforcé, telle que l'envisage LE BRAS et PICCINI, s'en trouve sérieusement perturbée, d'où l'idée de rechercher leurs conditions de formation et leur nature. PINAZZI et PAUTRAT (8 et 9) ont montré que cette poudre cristalline se différencie du résorcinol initial, et ils ont pu mettre en évidence deux dérivés du résorcinol : l'hydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène (a), et le dihydroxyméthyl-4-6-dihydroxy-1-3-benzène (b), figure 1.

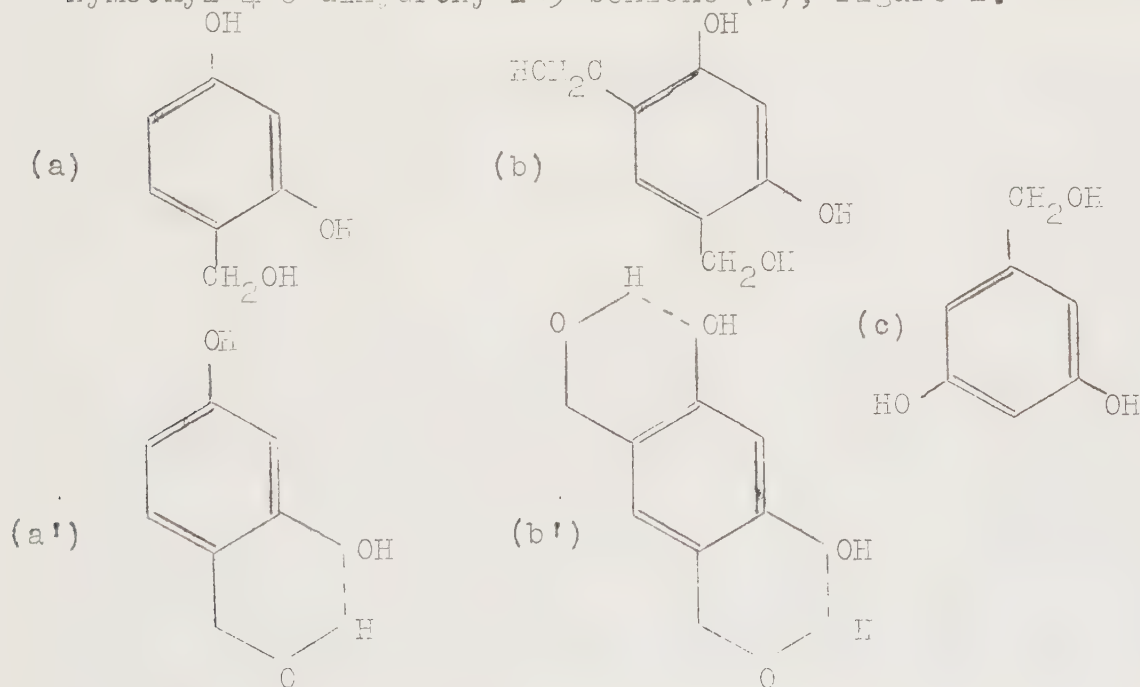


Figure 1

Comme nous l'avons vu dans l'analyse bibliographique, il apparaît que ces deux produits n'ont jamais été décrits, bien que SEN et SARKAR (12), aient pensé avoir préparé le dérivé monométhylolé. En réalité, ils ont obtenu un produit de condensation, et l'on peut démontrer qu'il est tout à fait impossible, en utilisant les conditions opératoires de leur publication, d'obtenir le dérivé hydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène libre. En effet, ils utilisent l'acide acétique dilué, au cours de la préparation, et nous savons bien, que la présence d'une trace d'acidité, transforme extemporanément le monomère en trimère. Il est remarquable que BOEHM et PARLASCA (13), qui ont étudié également la préparation des dérivés méthylolés du résorcinol, ne fassent pas mention des travaux de SEN et SARKAR. En revanche ils signalent qu'ils n'ont pu séparer le dérivé ortho para asymétrique (hydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène) "... dont la réactivité est telle que l'on ne peut obtenir qu'un produit condensé...". Ils déclarent avoir isolé, par réduction du diméthoxy aldéhyde correspondant au résorcinol, un hydroxyméthylrésorcinol symétrique (c) (figure 1), qui d'après eux serait stable, insensible aux acides, et peu apte à se polycondenser.

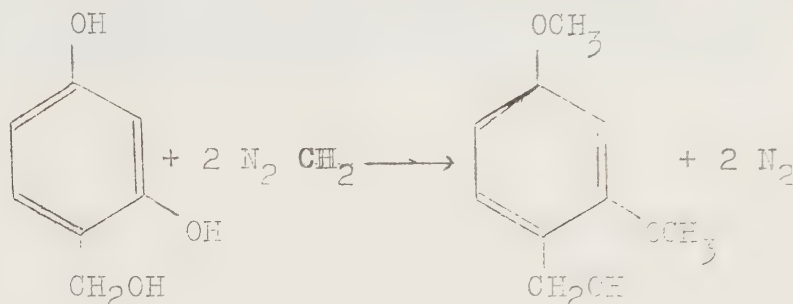
L'originalité de la préparation, qui a été mise au point (8 et 9), est de réaliser la condensation formaldéhyde-résorcinol, dans des conditions extrêmement douces, en l'absence de toute trace de catalyseur acide, le gaz carbonique de l'atmosphère étant lui-même néfaste.

A - Préparation

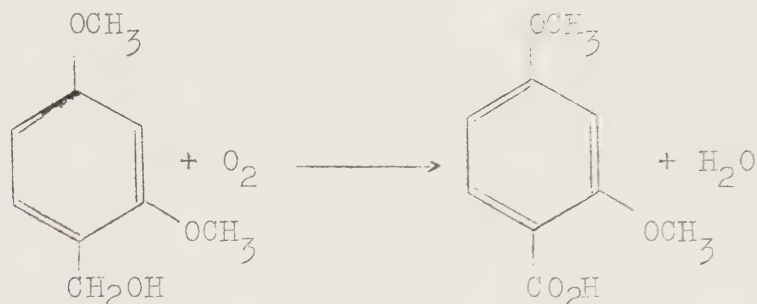
On fait réagir une solution aqueuse de formaldéhyde à 40 %, sur le résorcinol, dans le rapport moléculaire 1/1 en milieu très légèrement alcalin (pour une partie de chaque réactif, on ajoute 1/2 partie d'une solution aqueuse de soude 1N), en atmosphère d'azote ou d'hydrogène, mais en l'absence de gaz carbonique, et autres réactifs acides. On laisse la température de la solution s'élever d'elle-même vers 42°C, puis on refroidit brusquement, et porte dans un bain de glace additionné de chlorure de sodium. Le précipité blanc, qui se forme en une heure environ, est lavé, puis séché très rapidement à la température ordinaire, puis à basse température sous vide poussé.

B - Identification

L'identification a été faite en collaboration avec le Dr TCHELITCHEFF, à l'aide d'un processus légèrement différent de celui utilisé par SPRENGLING et FREEMAN (40). En effet, les corps à identifier étant extrêmement sensibles à la polycondensation, il est impossible de bloquer les hydroxyles phénoliques par une méthylation au sulfate de méthyle; seul le diazométhane a une action suffisamment douce.



Le dérivé méta diméthoxylé est en principe incon-
densable, et il est facile de transformer la fonction
hydroxyméthyle en fonction carboxylique, par l'oxydation par
le permanganate de potassium.



On obtient ainsi un acide 2-4-diméthoxy benzoïque
facilement identifiable par spectrographie infra-rouge,
point de fusion, et point de fusion mélangé avec le produit
de synthèse.

Le dérivé diméthylolé, donne, par les mêmes réac-
tions, un acide diméthoxy-isophtalique également identifiable.

La spectrographie infra-rouge confirme ces résul-
tats, sauf toutefois sur les dérivés (a) et (b) (figure 1)
non bloqués, les raies caractéristiques des "hydroxyméthyles",
étant perturbées par la formation de cycles (a') et (b') sur
liaison hydrogène.

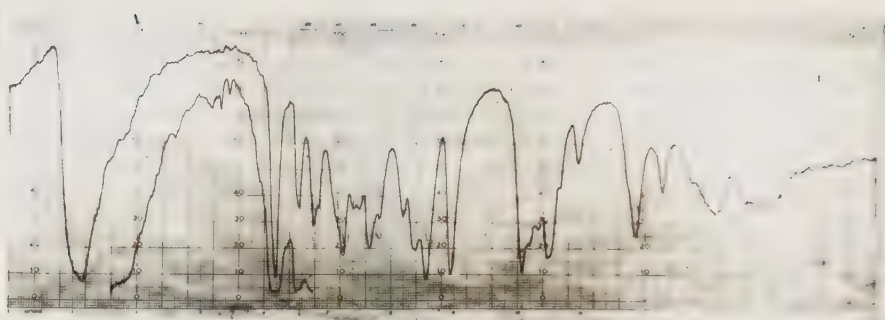


Figure II

Spectre infra-rouge du mélange de mono
et dihydroxyméthylrésorcinols

Expérimentation

1°) Méthylation

La méthylation au sulfate de méthyle conduisant à des résines, on a traité le produit par le diazométhane, agent de méthylation très doux. On obtient un produit A neutre, soluble dans l'éther, un produit B peu soluble dans l'éther, et une huile constituée de produits incomplètement méthylés, qui n'a pas été étudiée.

2°) Etude du produit A

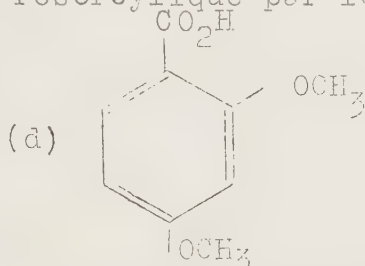
Fraction I (Température de distillation : 65 - 115°C)

Le spectre infra-rouge de cette fraction est identique à celui du diméthoxy-1-3-benzène. Cette fraction correspond à une petite quantité de résorcinol n'ayant pas réagi.

Fraction II (Température de distillation : 115 - 128°C)

Le spectre infra-rouge de cette fraction, ne permet pas de déduire la position des substituants sur le noyau aromatique; aussi a-t-elle été oxydée par le permanganate de potassium. On obtient après purification un solide blanc, qui recristallisé dans l'eau, se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 110 - 111°.

Ce produit est identique (analyse élémentaire, point de fusion, point de fusion mélangé, et spectre infra-rouge), à l'acide diméthoxy-2-4-benzoïque (d) que l'on a préparé à partir du résorcinol, par carboxylation, méthylation de l'acide résorcylique par le sulfate de méthyle,



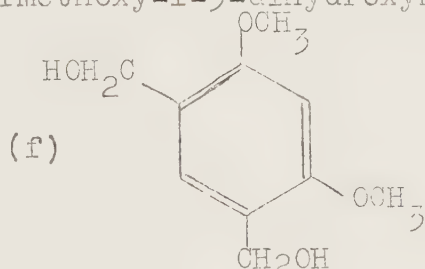
et saponification du diméthoxybenzoate de méthyle.

Fraction III (Température de distillation : 145 - 155°)

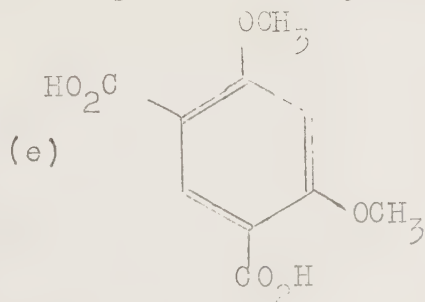
L'oxydation permanganique de cette fraction a donné l'acide diméthoxy-2-4-benzoïque (d), et l'acide diméthoxy-1-3-isophtalique (e) identique à celui que nous retrouverons ci-dessous.

3°) Etude du produit E

Par cristallisation dans le benzène, on a séparé un produit blanc, cristallisé en prismes (point de fusion 179°), qui d'après les analyses élémentaires et spectre infra-rouge, serait le diméthoxy-1-3-dihydroxyméthyl-4-6-benzène (f)



On a oxydé ce produit par le permanganate de potassium, et l'on a obtenu l'acide diméthoxy-1-3-isophtalique (e) ayant un point de fusion et un spectre infra-rouge identiques à ceux du produit de synthèse.



La préparation telle qu'elle est décrite, conduit à un mélange constitué par 60 % d'hydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène, 30 % de dihydroxyméthyl-4-6dihydroxy-1-3-benzène, 5 % de résorcinol et 5 % de non identifié. Nous avons résumé dans le tableau I les divers phases de l'identification.

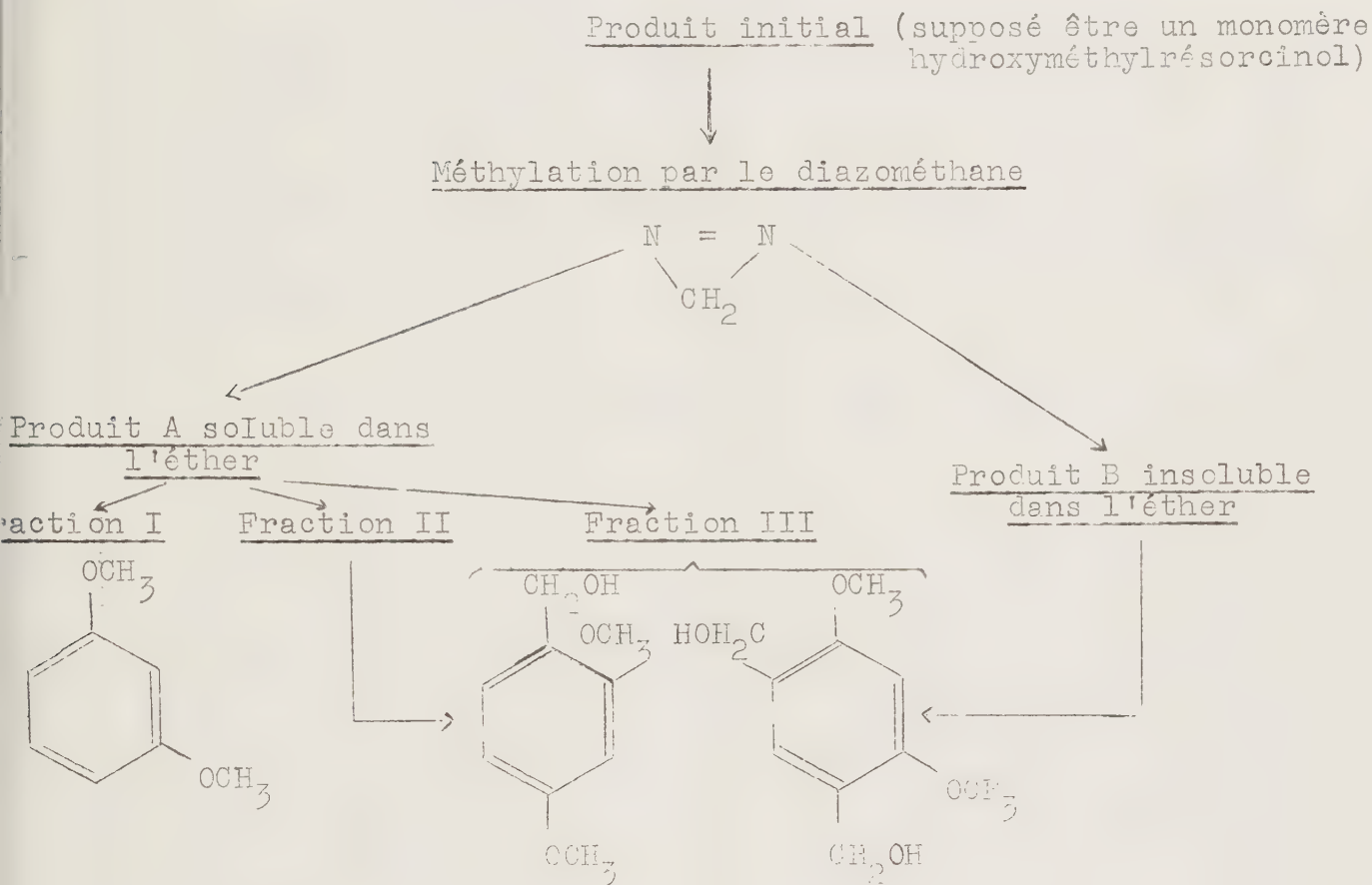


Tableau I

Ce travail analytique a été fait en collaboration, entre les laboratoires de Recherches de la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et l'Institut Français du Caoutchouc, et il nous est très vivement agréable de remercier Mr le Professeur PAUL pour les facilités qu'il a bien voulu nous accorder, et qui ont grandement contribué à l'avancement de ce travail.

C - Propriétés Physiques

Nous avons réussi à séparer ces deux monomères, mais étant donné les difficultés de cette séparation, nous opérerons dorénavant sur le mélange tout venant précédemment défini.

Le mélange de monomères est une poudre blanche, cristallisée en aiguilles, dont le point de fusion instantané se situe entre 148 et 155°C; à cette température les cristaux fondent, on observe un bouillonnement important dû au dégagement d'eau de condensation, et on recueille une résine brune, infusible et insoluble. La polycondensation est donc pratiquement instantanée à la température de fusion. Comme nous le verrons plus loin, on doit admettre que le corps obtenu à la fusion, est le produit de la réaction de 2 mono méthylols avec 1 diméthylol (trimère), dont nous aurons l'occasion de reparler plus loin.

Les solubilités dans divers solvants du produit fraîchement préparé, sont données dans le tableau II.

Solvants	Poids du produit dissous en g/l
Pyridine	250 - 300
Alcool éthylique	40 - 45
Eau	30 - 35
Acétone	5 - 10
Benzène	2 - 4

Tableau II

Solubilité du mélange technique de mono et dihydroxyméthylrésorcinols.

L'analyse élémentaire effectuée sur ce même produit est consignée dans le tableau III.

Eléments	Valeurs calculées pour le mélange de 2/3 de mono et 1/3 de dihydroxyméthyl- résorcinols	Valeurs trouvées
C %	58,81	58,7
H %	5,80	5,8
O %	35,39	35,5

Tableau III

Valeurs analytiques du mélange
des 2 monomères.

1°) Etude des variations de solubilité au cours du temps

Il est remarquable que la solubilité des monomères décroît rapidement au cours du temps.

Nous avons pensé que les cristaux s'altéraient superficiellement, avec formation d'un film de trimère pratiquement insoluble, et qui pourrait isoler le reste des molécules. Le seul moyen de vérifier cette hypothèse, était de mesurer la solubilité de cristaux conservés intacts, et des mêmes cristaux broyés extemporanément au moment de la mesure. Effectivement, la courbe n° 1 fait apparaître une différence très nette de solubilité, ce qui paraît donc confirmer l'hypothèse émise.

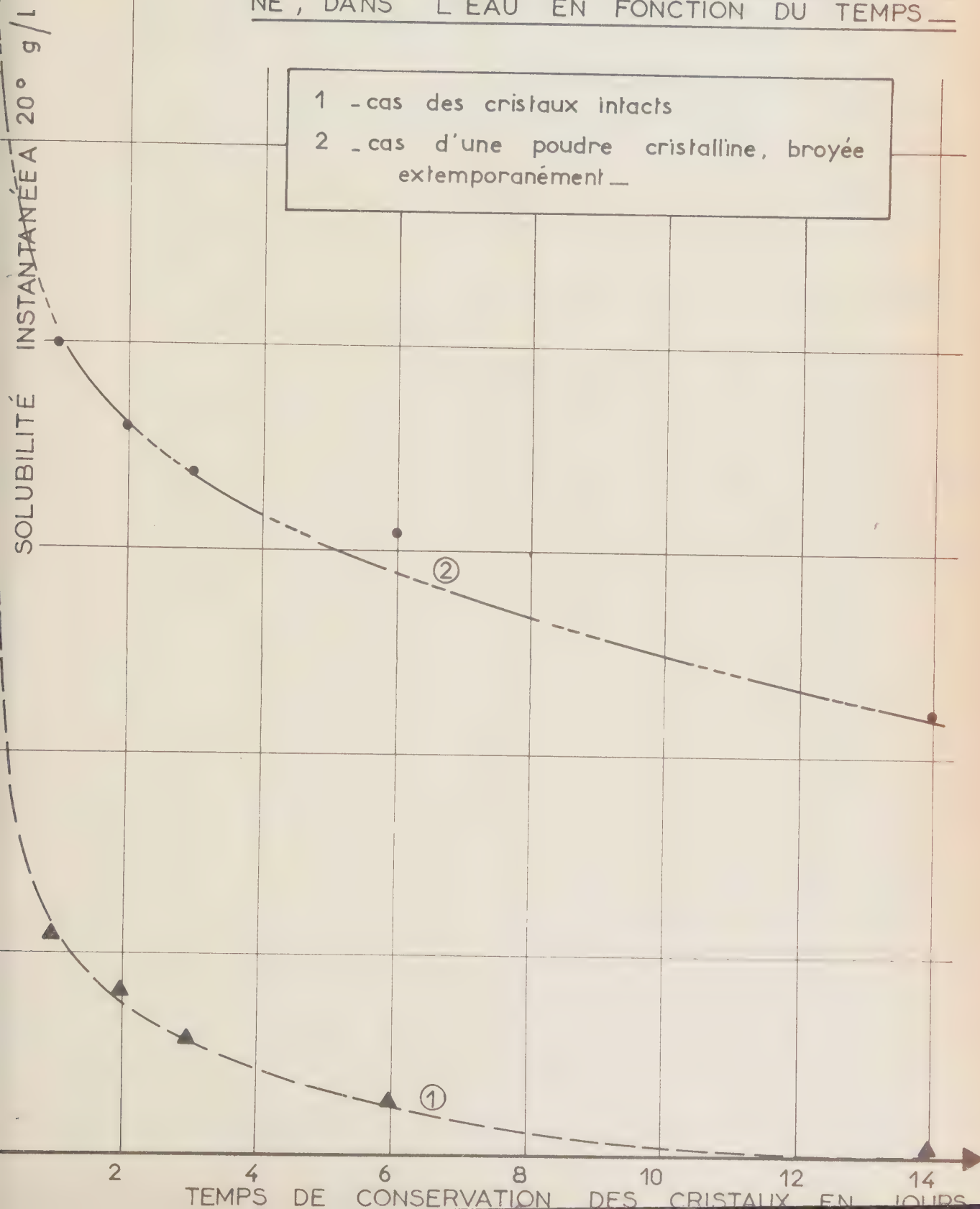
Durée de conservation sous vide - en jours.	Solubilité dans l'eau en g/l	
	cristaux non broyés	cristaux broyés
0	32	32
1	5,5	20
2	4	18
3	3	17
6	1,5	15,5
14	0,1	11

Tableau IV (Courbe n°1)

Variation de la solubilité des hydroxyméthylrésorcinols
en fonction du temps

N° 1

ÉTUDE DES VARIATIONS DE SOLUBILITÉ
DU MÉLANGE DE 2/3 DE MONOHYDROXYMÉ-
THYL - 4 - DIHYDROXY - 1.3 - BENZÈNE ET 1/3 DE
DIHYDROXYMÉTHYL - 4 - 6 - DIHYDROXY - 1.3 - BENZÈ-
NE, DANS L'EAU EN FONCTION DU TEMPS



2°) Variation de la coloration au cours du temps

Les cristaux, comme les solutions de monomères, subissent au cours du temps une variation de coloration; il s'agit vraisemblablement d'un phénomène d'oxydation, qui paraît être indépendant de la polycondensation.

Une solution aqueuse de monomères, se colore rapidement en brun. La même solution protégée de l'air par une couche d'huile de vaseline, reste incolore durant 15 jours, au bout desquels on voit se développer une coloration brune, qui, partie de la surface de contact solution-huile, s'étend rapidement à toute la masse. L'oxygène diffusant à travers l'huile de vaseline, celle-ci retarde pour un temps l'oxydation mais ne peut l'inhiber.

3°) Variation de la masse moléculaire, en fonction du temps et de la température

La cryoscopie en milieu aqueux nous a permis de suivre l'évolution de la masse moléculaire de solutions d'hydroxyméthylrésorcïnols en fonction du temps, et pour trois températures différentes : 25, 50 et 75°C. Comme le montre les résultats consignés dans le tableau V et la courbe N° 2, l'évolution de la masse moléculaire des solutions conservées à une température inférieure ou égale à 50°C, suit une courbe qui se stabilise rapidement vers 415. En revanche, si l'on maintient la solution à 75°, la masse moléculaire évolue suivant une courbe ascendante, qui en 4 jours conduit à la gélification de la solution.

Durée de conservation en jours	Masse moléculaire mesurée pour :		
	La solution conservée à 25 °	La solution conservée à 50°	La solution conservée à 75°
0*	143	143	143
1	169	420	540
2	270	410	910
3	415	410	1255
4	426	425	gélifié
7	415	410	gélifié

Tableau V (Courbe N°2)

Variation de la masse moléculaire de solutions aqueuses de monomères, en fonction du temps et de la température

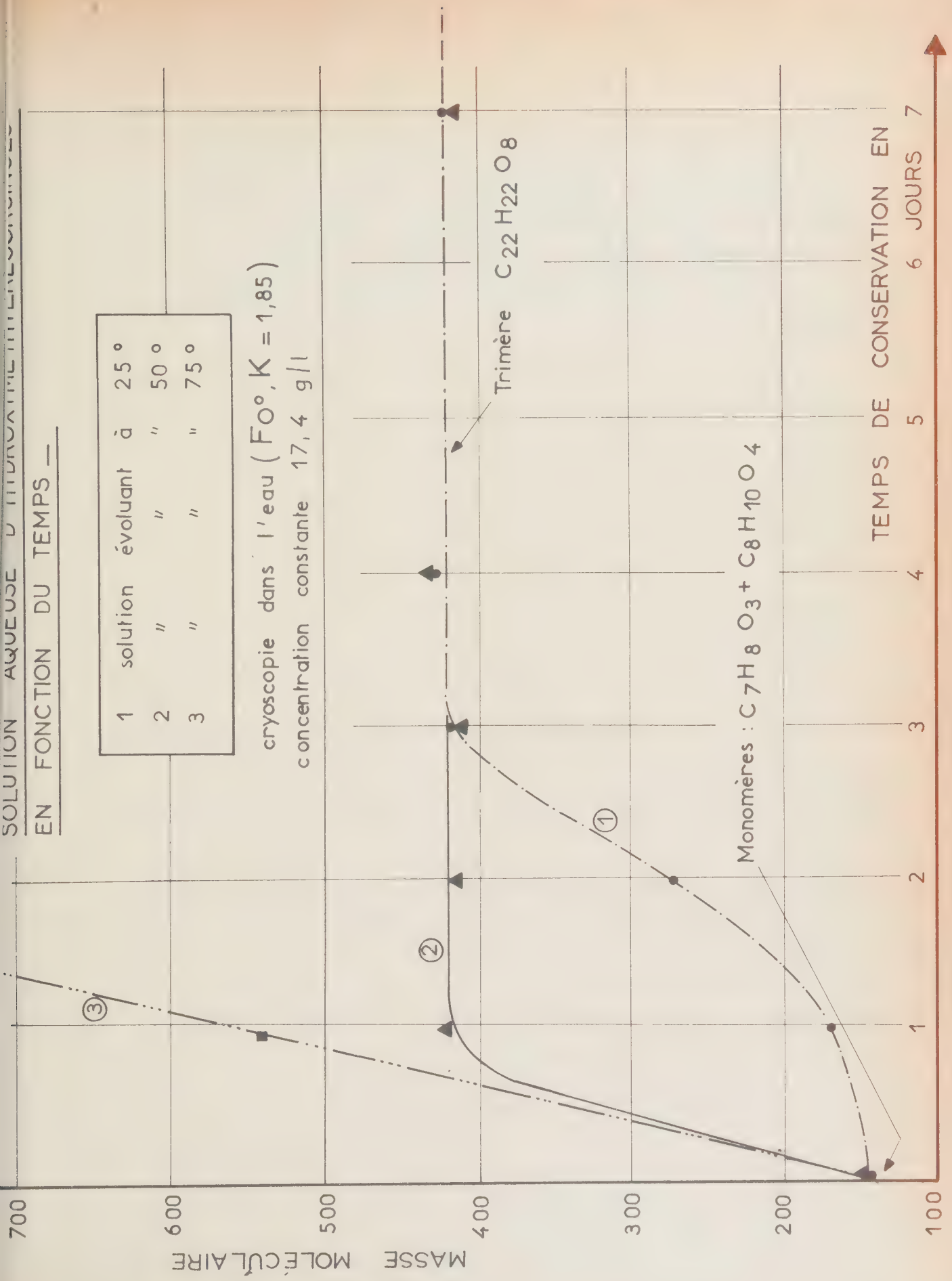
* La masse moléculaire théorique du mélange de 2/3 de mono et 1/3 de dihydroxyméthylrésorcïnols est de 150.

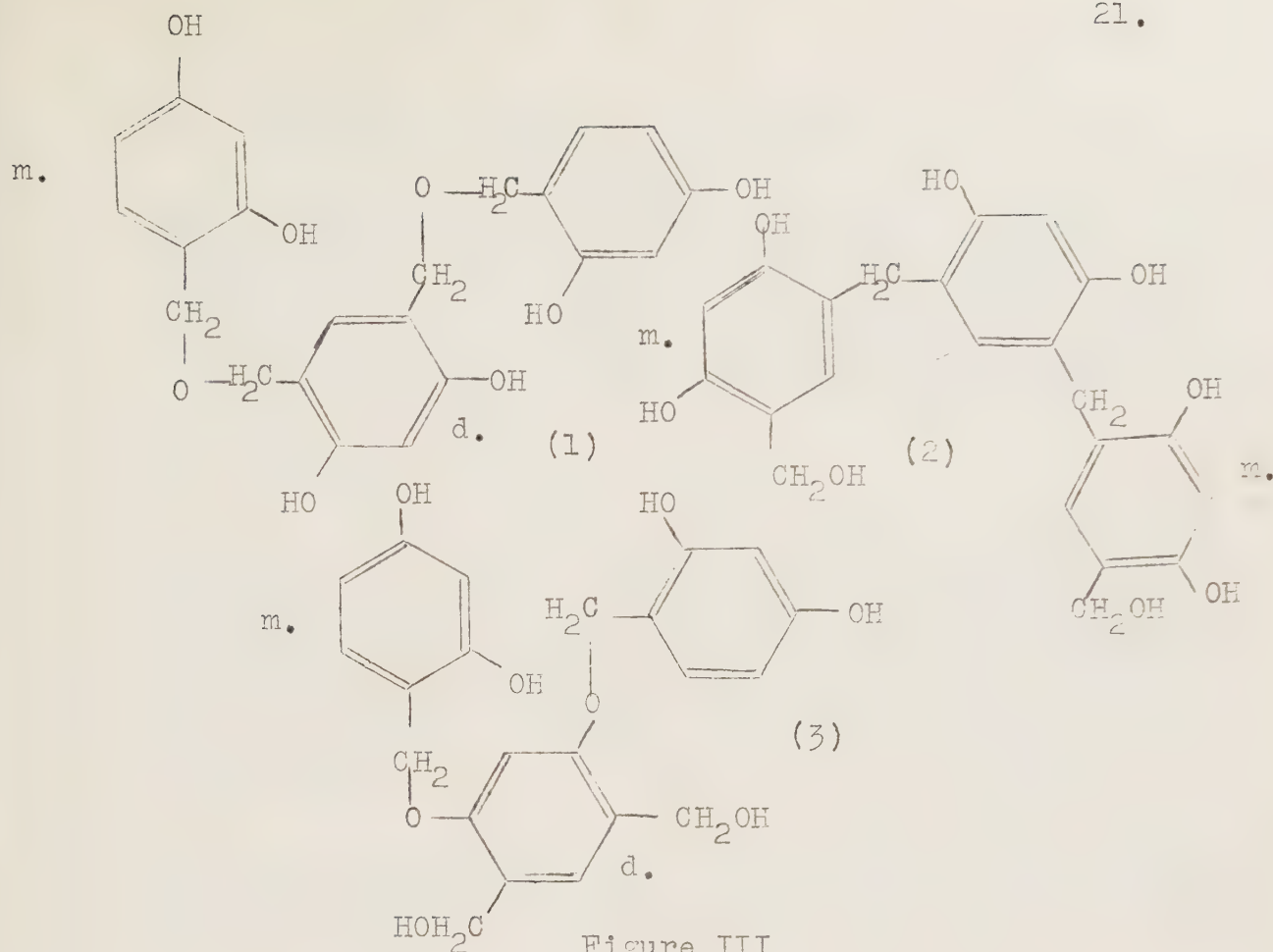
Ceci apporte un fait nouveau, dans la connaissance du phénomène de polycondensation des monomères. La masse moléculaire de 415, obtenue pour le palier de la courbe, correspond approximativement à la condensation théorique d'un dérivé diméthylolé, avec 2 monomères monométhylolés, ce qui est assez normal si l'on se souvient qu'il y a un diméthylol pour 2 monométhylols dans le mélange de monomères. Ce trimère supposé, dont nous donnons 3 possibilités de formule (figure 3), semble être très important dans la chimie des hydroxyméthylrésorcïnols, comme nous allons le voir au cours de l'étude des propriétés chimiques.

SOLUTION AQUEUSE D'HYDROXYMETHYLCELLULOSE
EN FONCTION DU TEMPS —

1	solution	évoluant à	25 °
2	"	"	50 °
3	"	"	75 °

cryoscopie dans l'eau ($F_0^\circ, K = 1,85$)
concentration constante 17,4 g/l





- (1) et (2) structures les plus probables
 (3) structure la moins probable.

Ces trois corps auraient chacun une masse moléculaire de 414 et l'analyse élémentaire suivante (tableau VI).

Eléments	Trimère théorique 2 mono + 1 dihydroxyméthylrésorcinol	Trouvé
C %	63,76	64,0
H %	5,31	5,1

Tableau VI

Valeurs analytiques du trimère

D - Propriétés chimiques - Formation du trimère

Etant donné les fonctions alcool primaire portées par les monomères, nous avons eu l'espoir de faire réagir ceux-ci avec certains composés chimiques, tels que l'alcool benzylique, ou le chlorure de benzoyle. En réalité comme nous allons le voir ci-dessous, c'est la réaction de polycondensation des monomères sur eux-mêmes qui prédomine. Il nous a donc été impossible de réaliser des réactions chimiques avec les réactifs précités.

1°) Action de l'alcool benzylique

L'alcool benzylique, par toutes ses réactions chimiques, se comporte comme un alcool primaire aliphatique. Cependant, son groupement hydroxyle sous l'influence du noyau benzénique voisin, possède une aptitude réactionnelle, supérieure à celle rencontrée chez les alcools saturés. C'est pour cette raison que nous avons tenté de le faire réagir sur les fonctions phénoliques et hydroxyméthylés des monomères, en vue d'obtenir une réaction, avec formation de ponts éther-oxyde.

Les monomères sont dissous dans l'alcool benzylique. Les durées de contact entre les réactifs s'étendent de 1 heure à 8 jours (1 h, 24 h, 2 jours, 4 jours et 8 jours), pour des températures de 25 à 50°C.

Quelles que soient les conditions opératoires, nous obtenons des poudres amorphes, rougeâtres, insolubles et infusibles, dont l'analyse élémentaire donne des valeurs, qui sans exception, se situent pour le carbone entre : 63,3 à 62,0 %, et pour l'hydrogène entre : 5,3 et 5,2 %. Il semble que les réactions que l'on pouvait attendre entre l'alcool benzylique et les monomères n'aient pas lieu, car le taux de carbone aurait dû se situer alors entre : 73 et 80 %, et le taux d'hydrogène, entre : 6,3 et 6,6 %, suivant les diverses possibilités de fixation de l'alcool benzylique sur les monomères. En revanche, on obtient un corps, qui analytiquement, correspond approximativement au trimère des hydroxyméthylrésorcinols (trimère C % : 63,76; H % : 5,31).

2°) Action du chlorure de benzoyle

Le chlorure de benzoyle, réagit avec les fonctions phénoliques et hydroxyméthyles, en donnant des esters. Cette réaction peut être catalysée par certains agents, tels que la pyridine.

Les monomères ont été mis en contact avec le chlorure de benzoyle en présence ou en l'absence de catalyseur, à la température de 25°C.

En l'absence de catalyseur, on obtient au bout de 24 heures une poudre infusible et insoluble, dont l'analyse élémentaire donne : C % : 63,6 ; H % : 5,5 .

En présence de pyridine, la réaction est immédiate et extrêmement violente, elle conduit à un agglomérat spongieux, brun, insoluble et infusible, ayant une analyse élémentaire de C % : 63,6 ; H % : 5,25.

Si une réaction avait eu lieu, entre les monomères et ces chlorure de benzoyle, les valeurs du carbone auraient dû être situées entre 69,17 et 74,12 % et celles de l'hydrogène entre 4,42 et 4,86 %, suivant les diverses possibilités de fixation du chlorure de benzoyle sur les monomères.

En revanche, les valeurs obtenues se confondent avec celles du trimère des hydroxyméthylrésorcinols (Trimère C % : 63,76 ; H % : 5,31). Cette observation a déjà été faite lors de la tentative de réaction avec l'alcool benzylique. Dans le cas présent, il semble que le chlorure de benzoyle réagisse sur les monomères, mais que la formation d'acide chlorhydrique, entraîne une polycondensation, dont la vitesse est supérieure à la vitesse de réaction du chlorure d'acide, sur les groupements phénoliques et hydroxyméthyles. On aboutit donc, plus ou moins rapidement selon les conditions opératoires, à un produit (trimère) qui est relativement stable, puisque inattaqué par le chlorure de benzoyle.

La facilité avec laquelle les monomères se polycondensent sur eux-mêmes, nous a permis de réaliser des fines particules de résine tridimensionnelle. Nous allons décrire au chapitre II, deux types de particules obtenues.

C H A P I T R E I I

POLYCONDENSATION DES HYDROXYMETHYLRESORCINOLS

OBTENTION DE FINES PARTICULES

La taille et la forme des particules, étant des facteurs importants, de l'action renforçante des noirs de carbone sur les élastomères, nous avons cherché à obtenir des particules de résine, ayant des dimensions se rapprochant de celles des noirs. Pour arriver à ce résultat, nous provoquons la polycondensation ménagée des monomères mis en solutions diluées.

A - Particules à faible degré de condensation

1°) Préparation

Les hydroxyméthylrésorcinols fraîchement préparés sont dissous dans l'eau, additionnée d'un agent tensio-actif - l'Emulphor 0 - et d'un catalyseur de polycondensation - le phosphate de mono éthanol amine. La solution obtenue chauffée vers 50°, laisse apparaître une suspension floconneuse, qui, suivant le pourcentage de monomères dissous, se dépose plus ou moins lentement. Cette suspension filtrée, permet de recueillir un précipité rougeâtre, qui séché à 50° donne après broyage, une poudre impalpable passant sans refus au tamis de module 450 (mailles de 0,035 mm).

Les dimensions des particules de polymères, varient certainement d'une façon inverse à la concentration de la solution en monomères. Aussi avons nous mesuré, la grosseur des particules obtenues à partir de solutions ayant des concentrations allant de 0,1 à 2 % (0,1 - 0,25 - 0,5 - 1 et 2%). Les taux de 2 - 1 et 0,5 % donnent des suspensions facilement filtrables, formées d'entités de 20 à 300 millimicrons. En revanche, le fait de passer de 0,5 à 0,25 % conduit à des suspensions très difficiles à séparer des eaux-mères, bien que les dimensions apparentes des diverses particules ne semblent pas tellement différentes, comme nous pourrions le constater lors de l'étude physico-chimique.

Outre l'influence de la concentration, nous avons étudié l'action de différents catalyseurs dont nous donnons ici les principaux :

- le phosphate de mono éthanol amine; le tartrate, le chlorure et le phosphate d'ammonium; le perchlorure de fer; les acides : chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et acétique; la soude.

Seul le phosphate de mono éthanol amine (M.E.A.) a été retenu; les autres catalyseurs conduisant à une gélification de la solution, ou à une précipitation grossière de la résine.

Le taux de phosphate de mono éthanol amine donnant les résultats les plus satisfaisants est de 1 %; un excès tend à provoquer une prise en masse plus ou moins importante des particules lors de leur formation.

2°) Influence du pH sur la formation des particules

Nous avons déterminé la zone de pH dans laquelle les particules fines apparaissent, et l'influence du catalyseur et du tensio-actif lors de la variation du pH.

Nous avons réuni dans le tableau VIII, les résultats acquis pour 4 types de solutions (tableau VII). Dans les conditions habituelles de préparation (solution N° 1), le pH est de 7,34. D'après le tableau VIII, il ressort que les meilleures conditions opératoires, se situent dans une zone de pH comprise entre 4 et 8, dans laquelle la présence de tensio-actif semble n'avoir que peu d'influence.

Eléments	Solution n°1	Solution n°2	Solution n°3	Solution n°4
Eau	100	100	100	100
Monomères	0,5	0,5	0,5	0,5
Emulphor O	2	-	2	-
M.E.A.	1	1	-	-

Tableau VII

ne de pH	Température	Solution n°1	Solution n°2	Solution n°3	Solution n°4
1,2	25°	Précipitation immédiate Un précipité blanc volumineux se forme, conduisant par séchage à un ciment dur, difficilement réductible.			
2	25°	Précipitation après 5 mn de repos. Un précipité blanc volumineux se forme, conduisant par séchage à un ciment dur, difficilement réductible			
e 4 à 8	50°	Poudre très facilement réductible, dont la finesse augmente avec le pH de 4 à 8		poudre très dure difficilement réductible	
et au-dessus	50°	On obtient par chauffage un liquide rouge brun, conduisant au bout de 3 mois environ à un gel.			

Tableau VIII

3°) Agglomération des particules en vue de faciliter leur séparation

Comme nous l'avons vu précédemment, les particules obtenues à partir de solutions très peu concentrées, à 0,1 % par exemple, sont très fines, et par le fait même, intéres-

ssantes; mais l'on rencontre pour leur séparation de grandes difficultés qui n'ont pu jusqu'ici être résolues.

Parmi diverses tentatives infructueuses, nous avons envisagé de faire varier le pH au moment de la précipitation, de façon à permettre une agglomération labile des particules, qui pourraient être redispersées après séparation des eaux mères. Aussi avons-nous suivi l'influence du pH sur la solution, avant et après apparition des particules (Tableau IX).

Solution	Le pH est amené à 2 par SO_4H_2 (N)	
	Avant l'apparition des particules	Après l'apparition des particules
Eau Monomères Emulphor O M.E.A.	gel infiltrable	Une partie du précipité se redissout; l'autre partie forme un gel infiltrable

Tableau IX

Influence de la variation du pH lors
de la précipitation des particules

L'influence d'un flocculant, le Floc-gel, a également été envisagée, mais l'addition de ce produit à raison de 1 %, conduit lors de la précipitation des particules, à la formation d'un gel infiltrable.

Ce sont cependant les procédés de filtration qui nous ont donné, avec beaucoup de difficultés le moyen d'isoler les particules.

4°) Propriétés

Les particules rouges sont infusibles et insolubles, et ont une densité apparente de 0,29 , leur analyse élémentaire donne :

Eléments	Valeur pour les particules rouges Trouvé	Valeur pour les monomères polycondensables. Théorie	Valeur pour le trimère des méthylols résorcinols Théorie	Valeur pour une résine totalement condensée. Théorie
C %	59,4	58,81	63,76	70,3
H %	6,5	5,8	5,31	4,6

Tableau X

Valeurs analytiques des particules rouges

Comme le permettent de supposer les valeurs analytiques, il s'agit sans doute de particules de résine faiblement condensée; leurs conditions de préparation (chauffage à 50°C des monomères en solution aqueuse), nous placent dans les possibilités d'obtention du trimère des hydroxyméthyl-résorcinols, ainsi que nous l'avons déjà montré (tableau V, courbe 2). Toutefois, le taux de carbone est plus faible, et le pourcentage d'hydrogène plus élevé que ceux du trimère. Ceci ne peut s'interpréter que par la présence, d'eau liée physiquement. Nous avons donc mesuré sur ces particules, le pourcentage d'eau de polycondensation résiduaire, et la proportion d'eau liée.

Eau de polycondensation résiduaire

Théoriquement, pour les monomères hydroxyméthylés, le pourcentage d'eau de polycondensation totale est de 16 %. Nous pouvons supposer que la condensation s'effectue par départ d'eau entre les mono et diméthylols, avec formation de ponts méthyléniques et étheroxydes.

La mesure du taux de polycondensation résiduaire, est effectuée par chauffage sous vide des particules, à des températures croissantes. Le chauffage à chaque température étant poursuivi jusqu'à poids constant; les mesures sont faites sur les particules préalablement séchées sous vide de 2.10^{-4} .

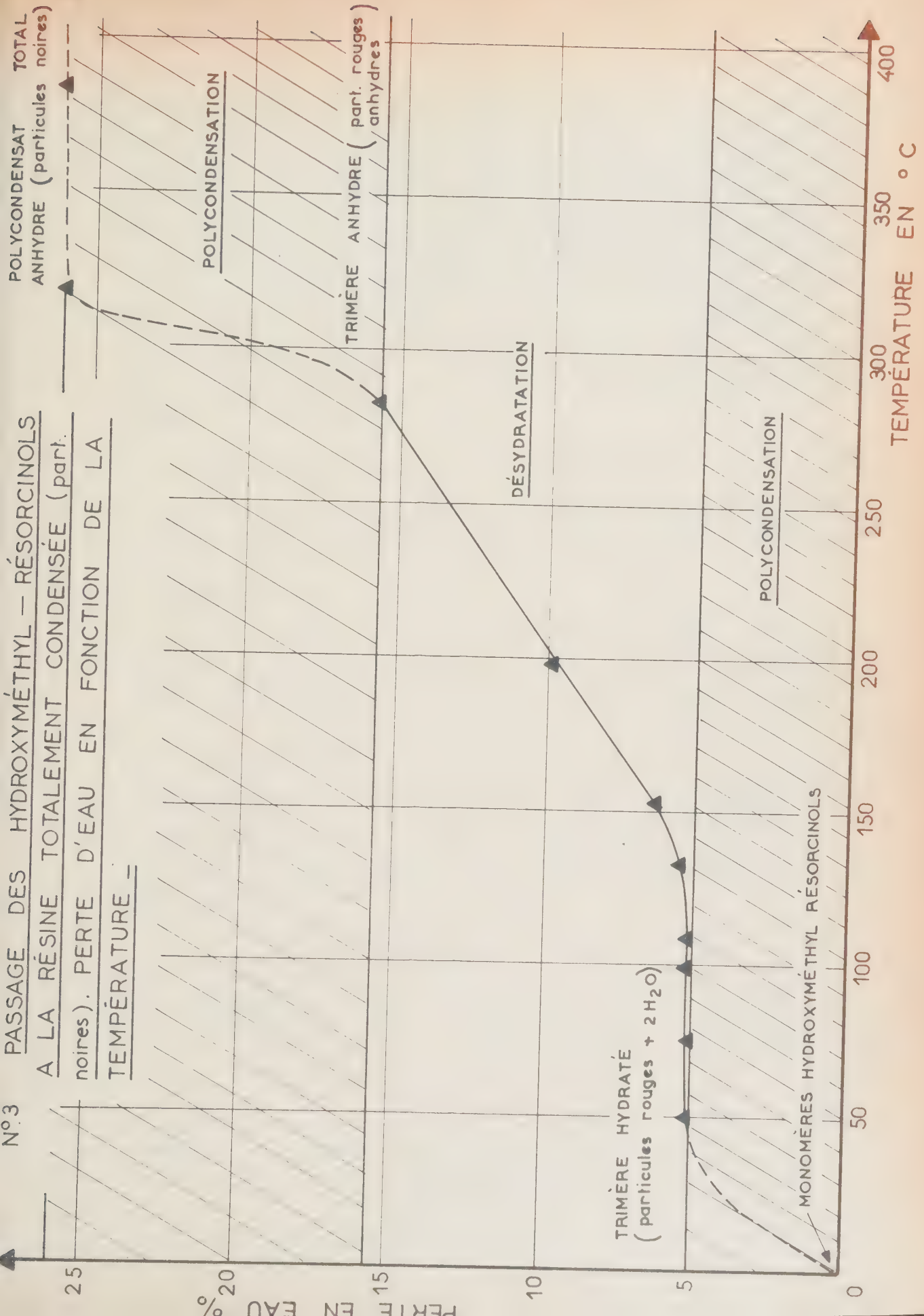
Nature des produits	Température de chauffage (en °C)	Perte totale en eau, %	Perte en eau, à chaque élévation de température
Monomères	25°	-	-
Particules rouges	50°	5,25	5,25
	78°	5,25	0
	100°	5,25	0
	111°	5,37	0,12
	132°	5,74	0,37
	154°	6,95	1,21
	200°	9,52	2,57
	280°	15,59	6,07
Particules noires	320°	26,06	10,47
	380°	26,06	0

Tableau XI (Courbe N° 3)

Reprenons les résultats (tableau XI et courbe 3), et supposons que les particules rouges soient du trimère. Pour transformer les monomères en particules noires, nous éliminons en pratique 26 % d'eau, qui peuvent être répartis en 5,25 % pour transformer les monomères en particules rouges (théorie : 8 %), et 21 % pour transformer les particules rouges en particules noires, ces 21 % d'eau comprennent donc l'eau de polycondensation + l'eau liée physiquement. Cette dernière amène incontestablement une perturbation dans les valeurs C - H, que l'on devrait normalement trouver pour les particules rouges. Si l'on calcule la quantité d'eau

N°3

PASSAGE DES HYDROXYMÉTHYL - RÉSORCINOLS
A LA RÉSINE TOTALEMENT CONDENSÉE (part.
noires). PERTE D'EAU EN FONCTION DE LA
TEMPÉRATURE -



POLYCONDENSAT
 ANHYDRE (particules noires)
 TOTAL

POLYCONDENSATION

TRIMÈRE ANHYDRE (part. rouges anhydres)

DÉSHYDRATATION

POLYCONDENSATION

MONOMÈRES HYDROXYMÉTHYL RÉSORCINOLS

TRIMÈRE HYDRATÉ
 (particules rouges + 2 H₂O)

TEMPÉRATURE EN °C

qu'il est nécessaire d'ajouter au trimère pour obtenir des valeurs C - H semblables à celles fournies par les particules rouges, on trouve que pour l'addition de 2 molécules d'eau, on obtient un corps dont l'analyse élémentaire théorique est C % : 59,7 et H % : 6,6, ce qui correspond aux valeurs trouvées lors de l'analyse des particules rouges (C % : 59,4 et H % : 6,5). Ces deux molécules d'eau représentent un taux de 10 % que l'on peut avancer, comme étant le pourcentage d'eau liée physiquement aux particules rouges. La différence entre les 10 % d'eau liée, et les 21 % d'eau dégagée au total lors du passage des particules rouges aux particules noires, constitue donc l'eau de polycondensation : soit 11 %, ce qui aux erreurs d'expériences près rejoint la théorie qui est de 8 % environ. Les particules rouges seraient donc du trimère hydraté à 2 molécules d'eau.

B - Particules à haut degré de condensation

Nous avons préparé des particules ayant un degré de condensation maximum, par chauffage des particules rouges, dans les conditions de température précédemment définies.

1°) Préparation

Si l'on chauffe des particules rouges vers 300° dans l'air, il apparaît au sein de la poudre des points noirs, qui rapidement s'étendent à toute la masse, avec dégagement de vapeurs abondantes, et apparition de points incandescents.

Les particules recueillies sont très légères (densité apparente 0,20), et ont l'aspect du noir de carbone. Afin de supprimer le phénomène d'ignition que l'on avait tout lieu d'attribuer à une oxydation, nous avons repris cette expérience sous atmosphère d'azote. La réaction est alors en tous points semblable à celle effectuée à l'air, mais le phénomène d'incandescence disparaît, la réaction n'en restant pas moins fortement exothermique.

Analyse élémentaire :

Eléments	Particules noires préparées à l'air Trouvé	Particules noires préparées sous azote. Trouvé	Valeur pour une résine totalement condensée. Théorie
C %	74,4	70,0	70,3
H %	3,8	4,4	4,6

Tableau XII

Malgré la polycondensation exhaustive que l'on fait subir aux particules rouges (chauffage à 320°), et qui permettait de supposer l'obtention à la fin de l'opération d'un produit de carbonisation (type noir de carbone) à 95 % en carbone; nous obtenons (en atmosphère d'azote) une poudre, dont l'analyse élémentaire concorde exactement, avec les valeurs analytiques théoriques, d'une résine résorcinol formaldéhyde entièrement condensée.

Les particules noires obtenues, sont plus fines que les particules rouges dont elles proviennent. Ce phénomène a fait l'objet d'examen attentifs, à l'aide de photomicrographies électroniques (photos 1, 2, 3, 4). Durant le chauffage à 320° il semble que les particules rouges "éclatent" sous l'effet du brusque dégagement d'eau de polycondensation, conduisant à des particules noires plus fines. Ceci est accompagné d'un dégagement d'eau, et de produits de pyrogénéation, qui se présentent sous forme d'une huile à odeur pénétrante. Nous avons préparé des particules noires à partir des particules rouges, obtenues pour différents concentrations en monomères : 0,1 - 0,25 - 0,5 - 1 et 2 %, ceci en vue d'une étude physico-chimique.

2°) Méthode d'obtention directe, de particules à haut degré de condensation

Pour simplifier la méthode d'obtention des particules noires, nous avons tenté de les préparer par chauffage direct des monomères, afin d'éviter le passage par l'état de particules rouges.

Le chauffage des monomères à 320° sous azote, conduit à un produit dont les valeurs analytiques correspondent à celles des particules noires précédemment décrites. En revanche, la poudre obtenue est beaucoup plus grossière; aussi pour mener à bien cette expérience, est-il très important que les monomères soient déjà condensés, tout au moins superficiellement. En effet, les monomères fraîchement préparés, chauffés à haute température, fondent et forment des agglomérats spongieux et durs, alors que les monomères déjà condensés naturellement sont infusibles et donnent par chauffage des particules assez fines.

C - Etude physico-chimique des particules de résines précondensées

Elle porte sur les particules rouges, préparées à partir de solutions ayant des concentrations en monomères de 2 - 1 - 0,5 et 0,25 %, et sur les particules noires obtenues par chauffage des particules rouges précédemment séparées.

1°) Microphotographies électroniques

Une étude au microscope électronique a été effectuée sur les particules rouges et noires obtenues aux deux concentrations extrêmes : 2 et 0,25 %. On note sur les photos la présence d'agglomérats de résine, dont il est difficile de dire s'ils sont formés de particules élémentaires accolées les unes aux autres, ou liées entre elles. Les particules ont des dimensions comprises entre 20 et 300 millimicrons, et leurs dimensions apparentes ne semblent pas tellement différer suivant les concentrations, ou l'état de condensation des particules (photos 1, 2, 3, 4).

2°) Détermination de la surface spécifique des particules

Les mesures ont été faites à l'aide de la méthode par adsorption d'azote, sur les particules rouges et noires, seulement aux extrémités de l'échelle de concentration : 2 et 0,25 %.

D'après les microphotographies électroniques, la grandeur des particules semble varier assez peu d'un échantillon à un autre. Cependant, la surface spécifique dans le cas des particules noires (à 0,25 %) est de 4,41 m²/gr contre 11,8 m²/gr pour les particules rouges. Ceci peut être attribué à une diminution de la grandeur des particules, liée à une augmentation de leur porosité par apparition de crevasses à leur surface.

Les valeurs trouvées par la méthode précédente ont été comparées à celles données par la mesure d'indice d'huile. L'augmentation de la valeur des indices d'huile des particules noires, par rapport aux particules rouges, est très visible, sans toutefois atteindre des écarts similaires à ceux rencontrés pour les surfaces spécifiques (Tableau XIII).

Méthode de resure	Rouges				Noires				Noir H.A.F.
	2%	1%	0,5%	0,25%	2%	1%	0,5%	0,25%	
Surface spécifique en m ² /gr	2	-	-	11,8	3	-	-	441	75
Indice d'huile en ml/gr	0,54	0,32	0,36	1,42	1,08	1,06	1,40	1,84	1,5

Tableau XIII

3°) Détermination du pH des particules au contact de l'eau

La méthode utilisée pour déterminer le pH de la solution au contact de particules, est celle employée usuellement pour les noirs de carbone; on fait bouillir pendant 15 minutes 100 ml d'eau pure, contenant en suspension 5 gr de particules. On laisse refroidir 30 minutes et filtre. Nous avons trouvé - pH particules rouges : 7,03 - pH particules noires : 6,57.

4°) Densité apparente des particules

La densité apparente est mesurée en prenant un volume donné de particules que l'on pèse. Densité apparente, particules rouges : 0,29 ; particules noires : 0,20.

MICROPHOTOGRAPHIES ELECTRONIQUES



Photo 1 - Particules rouges préparées
à partir d'une solution aqueuse à
2 % en monomères

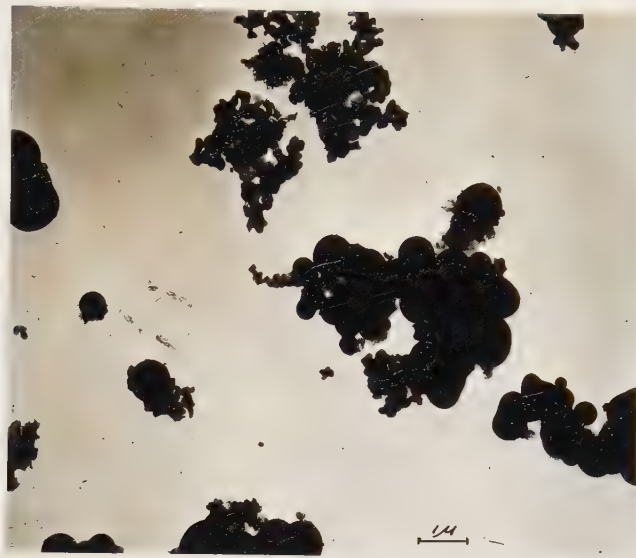


Photo 2 - Particules noires préparées
par chauffage des particules rouges
à 0,25 %.

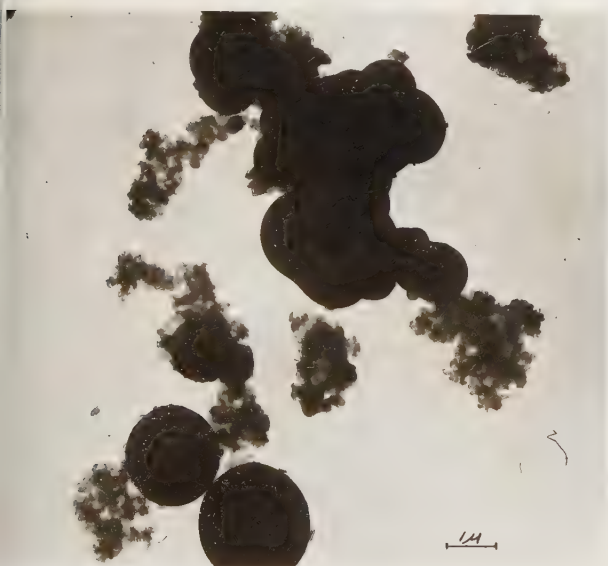


Photo 3 - Particules rouges préparées
à partir d'une solution aqueuse à 2 %
en monomères.

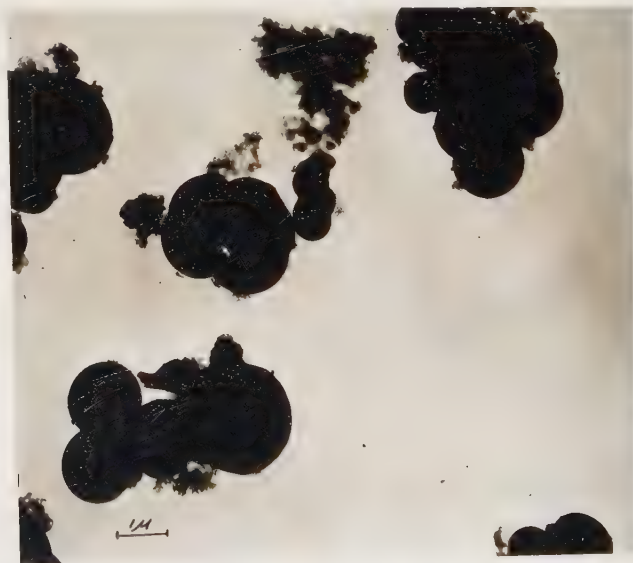


Photo 4 - Particules noires préparées
par chauffage des particules rouges
à 2 %.

Grossissement : 15.000

C H A P I T R E I I I

EFFETS DES HYDROXYMETHYLRESORCINOLS ET DES RESINES DERIVEES, SUR LES PROPRIETES DES CAOUTCHOUCS

Nous avons vu aux deux précédents chapitres, qu'il est possible de réaliser toute une gamme de composés formo-résorcyliques. Ainsi nous avons à notre disposition : les hydroxyméthylresorcinols, premiers termes de la combinaison, que l'on pourrait appeler monomères - les particules rouges, qui semblent être un trimère - et les particules noires, ultime point de la condensation.

Quels sont les effets que ces substances sont susceptibles de produire, en association avec les caoutchoucs ? C'est à cette question que nous allons essayer de répondre. Et pour cela, nous avons choisi 2 élastomères : le caoutchouc naturel, dont la structure polyisoprénique favorise les liaisons du type chromanique, et un élastomère paraffinique sulfochloré (Hypalon), renfermant un groupement (chlorure d'acide) éminemment réactif, vis à vis des hydroxyles (alcoolique et phénolique) de la résine. En quelque sorte nous avons la possibilité de créer des liaisons chimiques entre la charge et l'élastomère, et de vérifier l'influence de telles combinaisons sur le phénomène du renforcement.

Voyons pour chacun des deux élastomères, les résultats auxquels nous sommes parvenus.

POLYISOPRENE NATURELA - Modifications apportées aux vulcanisats par les hydroxyméthylrésorcïnols

Tout d'abord, les monomères ont été introduits dans le caoutchouc, par malaxage, à une température inférieure à 40°C, on évitait ainsi une polycondensation prématurée. Après homogénéisation, un chauffage du mélange à 110°C, toujours sur malaxeur, permettait de réaliser la polycondensation, tout en contrôlant le phénomène. Cependant ce mode opératoire présentait quelques défauts; les monomères qui sont insolubles dans le caoutchouc, se condensaient sous l'action de la chaleur, en agrégats assez grossiers, et le dégagement d'eau de polycondensation, provoquait un micro-bullage de la gomme, qui était difficile à éliminer, même par malaxage prolongé.

Afin de faciliter la désagrégation des particules de monomères, lors de leur incorporation, nous avons tenté, d'une part, de les empâter dans différents solvants, et d'autre part, de les incorporer encore humides, immédiatement après leur préparation. Cependant, la présence au sein des monomères de solvants ou d'humidité, rend délicate leur incorporation, tout en aggravant le phénomène de micro-bullage.

Pour éliminer ces inconvénients, nous avons donc envisagé, l'incorporation par voie de solution. Les monomères et le caoutchouc sont dissous séparément, dans des solvants appropriés. La polycondensation est réalisée par chauffage du mélange des deux solutions, dont on précipite ensuite la phase caoutchouc. Nous obtenons ainsi une meilleure dispersion de la résine.

Nos recherches se sont déroulées dans l'ordre suivant :

- Essai d'incorporation des monomères à l'état sec
- Essai d'incorporation des monomères empâtés dans divers solvants (25 parties de solvant pour 100 de monomère)
- Essai d'incorporation des monomères encore humides, immédiatement après leur préparation

- Essai d'incorporation des monomères, par voie de solution (solution pyridinique de monomères à 12 % + solution toluénique de caoutchouc à 2,5 %).

Dans chacun de ces cas, les monomères sont incorporés à froid, et un chauffage ultérieur à 110° durant 30 mn, permet la polycondensation. Si les mélanges sont effectués en solution, le caoutchouc et le polycondensat sont précipités par l'éthanol. Les associations ainsi obtenues, reçoivent sur malaxeur, les ingrédients de vulcanisation donnés dans le tableau XIV.

Caoutchouc	100
Produit expérimenté	x
Acide stéarique	2
Oxyde de zinc	5
2-6-ditertiobutyl-4-méthylphénol	0,3
dinaphtyl-p-phénylène diamine	0,3
Benzothiazylcyclohexyl-sulfénamide	0,8
Soufre	2,5

Tableau XIV

Formule de base

La température de vulcanisation est de 143°C, et sa durée variable suivant la charge introduite dans l'élastomère. Les résultats sont donnés à l'optimum du temps de vulcanisation.

Signalons que le pourcentage de 30 parties de monomères pour 100 de caoutchouc, que nous avons pris pour nos essais, est celui qui correspond à un ensemble de propriétés mécaniques optima. Celles-ci sont comparées aux propriétés fournies par un mélange témoin (sans charge), et un caoutchouc renfermant 30 parties de noir de carbone. Ces mélanges de "référence", sont traités dans des conditions identiques à celles utilisées pour les associations caoutchouc-monomères.

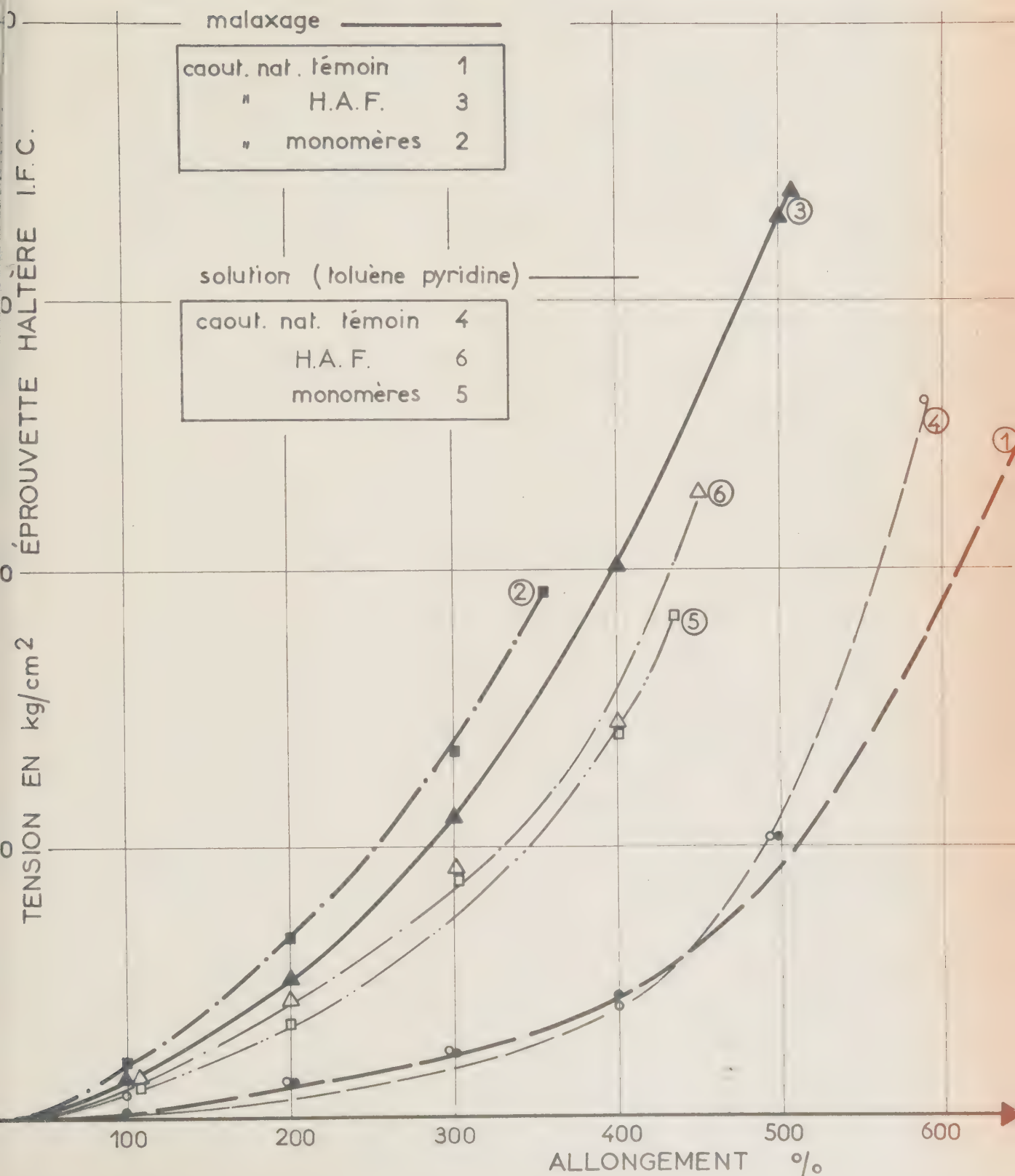
Examinons maintenant, à la lumière des propriétés technologiques, le système d'incorporation qui donne les meilleurs résultats (tableau XV, courbe N° 4).

Mode de itément	Propriétés	Modules			Résis- tance à la rup- ture (kg/cm ²)	Allon- gement % à la rupture	Déchi- rement (kg/cm)	Dureté Shore
	Nature des associations	100	200	300				
Sur laxeur	Caoutchouc témoin	4	14	24	253	660	56	37
	Caoutchouc + noir H.A.F.	17	51	110	341	510	118	56
	Caoutchouc + mono- mères secs	20	68	135	192	355	21	45
	Caoutchouc + mono- mères empâtés avec l'acétate de butyle	35	103	130	155	360	12	52
	Caoutchouc + mono- mères empâtés avec la pyridine	30	65	85	200	440	10	46
	Caoutchouc + mono- mères empâtés avec l'eau	26	58	106	180	370	10	49
	Caoutchouc + mono- mères incorporés sous forme de cristaux encore humides	16	42	123	250	480	52	55
En olution	Caoutchouc témoin	10	14	23	263	590	60	39
	Caoutchouc + noir H.A.F.	17	42	92	230	450	117	50
	Caoutchouc + mono- mères	13	35	88	183	430	19	42

Tableau XV (Courbe N° 4)

Valeurs comparatives des propriétés mécaniques,
pour différents systèmes d'incorporation des monomères

COURBES DE TRACTION DE VULCANISATS DE
CAOUTCHOUC NATUREL, TRAITES PAR LES MÉTHYLOL-
RÉSORCINOLS, SUR MALAXEUR OU EN SOLUTION _



On constate, que l'incorporation à sec, conduit à une augmentation significative des propriétés, qui ne semblent pas être améliorées par l'empâtage avec un solvant. L'utilisation de cristaux frais et humides, permet une élévation notable de la résistance au déchirement, mais n'influence que très moyennement les autres propriétés mécaniques. En revanche, la technique par voie de solution, est très intéressante, et l'on peut constater que la courbe de traction (N° 4), obtenue avec le mélange caoutchouc-résine, possède les caractéristiques générales, du témoin au noir de carbone. Il semble donc que les incorporations à sec sur malaxeur, et en solution, soient les deux techniques qui présentent un intérêt pratique et théorique ; aussi avons-nous examiné à leur sujet, toute une série de propriétés : tableau XVI, XVII, XVIII et XIX.

Mode de traitement	Nature des associations	Gonflement maximum en volume %
Sur malaxeur	Caoutchouc témoin	329
	Caoutchouc + noir H.A.F.	263
	Caoutchouc + monomères	259
En solution	Caoutchouc témoin	347
	Caoutchouc + noir H.A.F.	238
	Caoutchouc + monomères	307

Tableau XVI

Gonflement maximum dans le toluène

(Température de gonflement : $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$

(Temps de gonflement : 48 heures

Mode de traitement	Nature des associations	% de caoutchouc gel
Sur malaxeur	Caoutchouc témoin	2
	Caoutchouc + noir H.A.F.	50
	Caoutchouc + monomères	48
En solution	Caoutchouc témoin	0
	Caoutchouc + noir H.A.F.	49
	Caoutchouc + monomères	65

Tableau XVII

Variation du % de caoutchouc gel.
Essais effectués dans le toluène à $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Mode de traitement	Nature des associations	Grillage Mooney. Valeur Mooney, durée de cisail- lement	Consistance Mooney à 100°C Valeur Mooney, Durée de cisaillement	
			Sans ingrédients	Avec ingrédients
Sur malaxeur	Caoutchouc témoin	40 mn 15 sec	63	25
	Caoutchouc + noir H.A.F.	23 mn	53	33
	Caoutchouc + monomères	69 mn	27	13
En solution	Caoutchouc témoin	40 mn 30 sec	88	25
	Caoutchouc + noir H.A.F.	30 mn 30 sec	124	36,5
	Caoutchouc + monomères	29 mn 30 sec	169	37,5

Tableau XVIII

Valeurs des grillages et consistances Mooney

Mode de traitement	Nature des associations	Rebondissement (Rebondimètre I.F.C.) % d'énergie restituée	Hystérésis % à 100% d'élongation
Sur malaxeur	Caoutchouc témoin	59	8,5
	Caoutchouc + noir H.A.F.	43	17
	Caoutchouc + monomères	45	24
En solution	Caoutchouc témoin	59	8,3
	Caoutchouc + noir H.A.F.	57	21,5
	Caoutchouc + monomères	50	22,7

Tableau XIX

Rebondissement et Hystérésis

On remarquera la forte augmentation du pourcentage de caoutchouc gel, particulièrement pour les mélanges préparés en solution. Nous allons maintenant comparer ces résultats, à ceux obtenus avec les particules rouges et noires.

B - Modifications apportées aux vulcanisats par les particules à faible degré de condensation (particules rouges)

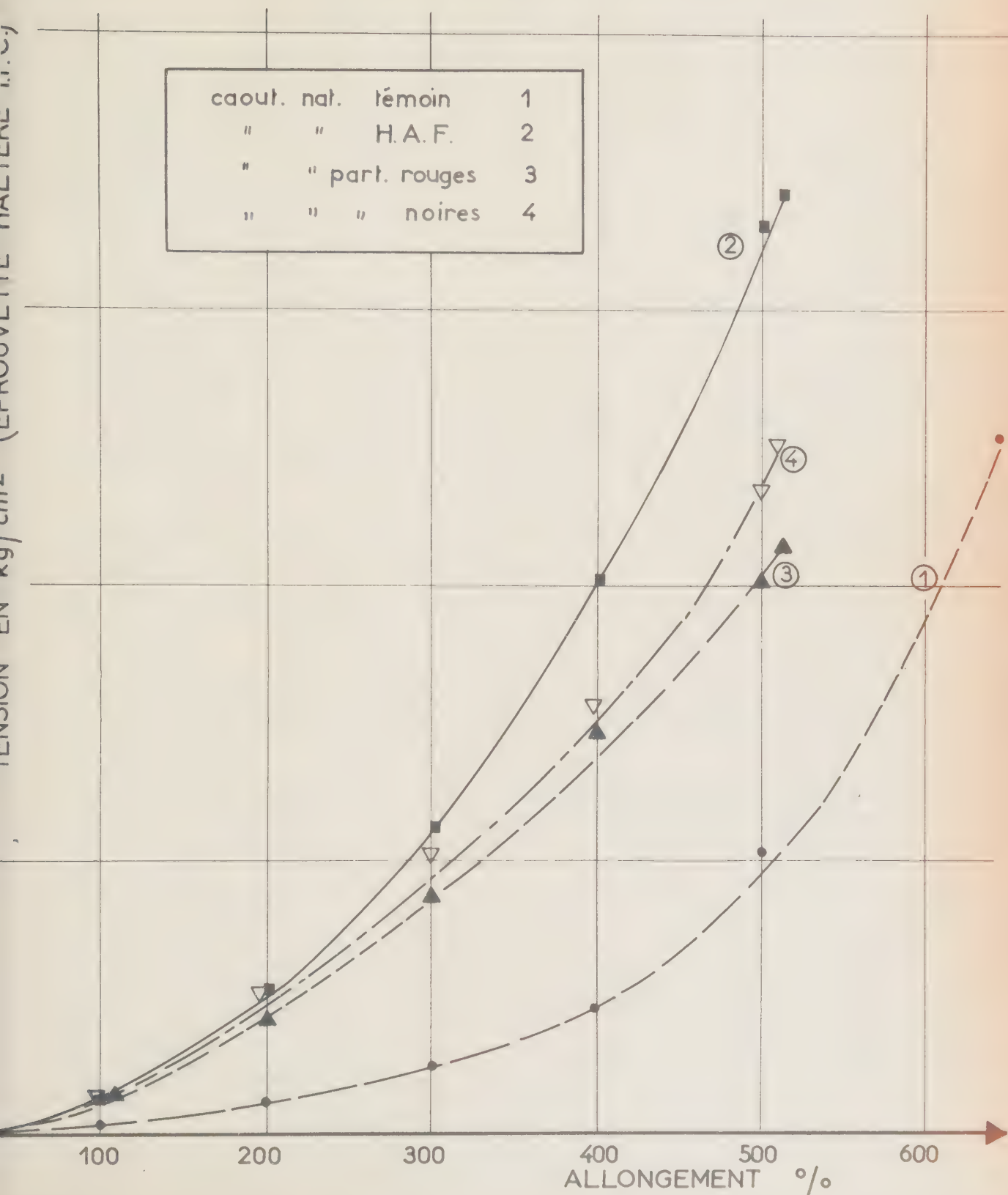
Les résultats intéressants obtenus avec les hydroxyméthylrésorcinoles, sont cependant entachés d'une incertitude du point de vue scientifique. En effet, nous ignorons le degré d'évolution, auquel ces monomères parviennent lors de la polycondensation au sein du caoutchouc. Il était donc intéressant, d'examiner l'influence sur les propriétés du caoutchouc, des deux précondensats que nous avons déjà signalés (particules rouges et noires). Ceux-ci préparés en dehors du caoutchouc, sont chimiquement et physiquement mieux déterminés. Les particules rouges, par exemple, sont de masse moléculaire connue (trimère), et ont des dimensions comprises entre 20 et 300 millimicrons. A l'état sec, elles sont stables jusqu'à 250°C, ce qui simplifie les conditions de malaxage; il ne devient plus nécessaire de travailler au-dessous de 40°C, ce qui limite considérablement la dégradation du caoutchouc naturel. D'autre part l'état précondensé des particules, supprime la polycondensation ultérieure au sein de la gomme.

Les particules utilisées sont celles décrites précédemment, et obtenues à partir de solutions aqueuses à 1 % en monomères. La poudre est incorporée sur malaxeur, à raison de 30 parties par rapport au caoutchouc. La vulcanisation est réalisée à 145°C, avec les ingrédients du tableau XIV.

Nature des associations	Modules (kg/cm ²)					R/rupture (kg/cm ²)	Allongement % à la rupture	Déchirement (kg/cm)	Dureté Shore
	100	200	300	400	500				
Caoutchouc témoin	4	14	24	45	102	253	660	56	37
Caoutchouc + part. rouges	12	44	88	145	200	217	510	55	48
Caoutchouc + H.A.F.	17	51	110	203	330	341	510	118	56

Tableau XX (Courbe N° 5)

Propriétés comparées des associations, caoutchouc-noir H.A.F., ou particules rouges

ACTION DES PARTICULES ROUGES ET NOIRES
SUR LE CAOUTCHOUC NATUREL —

Nature des associations	% de caoutchouc gel	Gonflement en volume % dans le toluène à 20±2°C
Caoutchouc témoin	2	329
Caoutchouc + particules rouges	28	264
Caoutchouc + H.A.F.	50	263

Tableau XXI

Caoutchouc gel, et gonflement dans le toluène

Nature des associations	Grillage Mooney. Valeur Mooney, durée de cisaillement	Consistance Mooney à 100°C Valeur Mooney durée de cisaillement	
		sans ingrédients	avec ingrédients
Caoutchouc témoin	40 mn 15 sec	63	25
Caoutchouc + particules rouges	22 mn 30 sec	41	30
Caoutchouc + H.A.F.	23 mn	53	33

Tableau XXII

Valeurs du grillage et de la consistance Mooney

Nature des associations	Rebondissement (Rebondimètre I.F.C.) % d'énergie restituée	Hystérésis % à 100% d'élongation
Caoutchouc témoin	59	8,5
Caoutchouc + particules rouges	42	16,5
Caoutchouc + H.A.F.	45	17

Tableau XXIII

Rebondissement et hystérésis

On constate, dans les tableaux ci-dessus, que les propriétés mécaniques obtenues, sont légèrement supérieures, à celles précédemment analysées à propos des hydroxyméthyl-résorcinnols. La résistance au déchirement par exemple, est sensiblement améliorée; toutefois le pourcentage de caoutchouc-gel est plus faible, ce qui semblerait montrer, une moins forte réactivité du trimère par rapport aux monomères.

C - Modifications apportées aux vulcanisats, par les particules à haut degré de condensation (particules noires)

Les particules noires sont le stade final de la condensation des monomères hydroxyméthylrésorcinnols. Parfaitement stables, elles ont de plus l'avantage d'être plus fines, que les particules rouges dont elles sont issues, par chauffage à 300° sous azote.

Elles sont incorporées sur malaxeur à raison de 30 parties pour 100 de caoutchouc. La vulcanisation est réalisée après addition des ingrédients du tableau XIV.

Nature des associations	Modules (kg/cm ²)					R/rupture (kg/cm ²)	Allongement % à la rupture	Déchirement (kg/cm)	Dureté Shore
	100	200	300	400	500				
Caoutchouc témoin	4	14	24	45	102	253	660	56	37
Caoutchouc + particules noires	15	50	100	156	233	250	510	82	51
Caoutchouc + H.A.F.	17	51	110	203	330	341	510	118	56

Tableau XXIV (Courbe N° 5)

Propriétés comparées des associations :
caoutchouc-noir HAF, ou particules noires

Nature des associations	% de caoutchouc gel	Gonflement en volume % dans le toluène à 20±2°C
Caoutchouc témoin	2	329
Caoutchouc + particules noires	28	230
Caoutchouc + H.A.F.	50	263...

Tableau XXV

Caoutchouc gel, et gonflement dans le toluène

Nature des associations	Grillage Mooney. Valeur Mooney, durée de cisaillement	Consistance Mooney à 100°C Valeur Mooney, durée de cisaillement	
		sans ingrédients	avec ingrédients
Caoutchouc témoin	40 mn 15 sec	63	25
Caoutchouc + particu- les noires	37 mn 30 sec	37	24
Caoutchouc + H.A.F.	23 mn	53	33

Tableau XXVI

Valeurs du grillage et de la consistance Mooney

Nature des associations	Rebondissement (Rebondimètre I.F.C.) % d'énergie restituée	Hystérésis % à 100 % d'élongation
Caoutchouc témoin	59	8,5
Caoutchouc + particu- les noires	42	13,5
Caoutchouc + H.A.F.	43	17

Tableau XXVII

Rebondissement et hystérésis

Les tableaux ci-dessus, montrent une amélioration sensible des propriétés mécaniques des associations caoutchouc-particules noires, par rapport à celles obtenues avec les hydroxyméthylrésorcinols, et avec les particules rouges.

Devant ces résultats nous avons essayé de simplifier le processus d'obtention des particules noires, en chauffant directement à 300° sous azote les monomères, sans passer par le stade du trimère. Nous avons d'ailleurs signalé au chapitre précédent ce mode de préparation. Les particules obtenues dans ces conditions, confèrent au caoutchouc des propriétés mécaniques sensiblement moins bonnes (Tableau XXVIII) que celles fournies par les polycondensats réalisés par chauffage des particules rouges. On sait en effet que les hydroxyméthylrésorcinolols se présentent sous une forme plus grossière que les particules rouges, ceci doit affecter fortement la dimension du polycondensat final, et entraîne de moins bonnes propriétés mécaniques, lorsque celui-ci est utilisé comme charge.

Particules noires, obtenues par chauffage direct des monomères, sans passer par le stade particules rouges

Nature des associations	Modules (kg/cm^2)					R/rupture (kg/cm^2)	Allongement % à la rupture	Déchirement (kg/cm)	Dureté Shore
	100	200	300	400	500				
Caoutchouc témoin	4	14	24	45	102	253	660	56	37
Caoutchouc + particules noires	23	57	100	149	195	195	500	51	54
Caoutchouc + H.A.F.	17	51	110	203	330	341	510	118	56

Tableau XXVIII

Propriétés comparées des associations:
caoutchouc-noir H.A.F., ou particules noires

En résumé, il semble que les propriétés mécaniques des associations caoutchouc-résines formo-résorcyliques, sont d'autant plus élevées que le produit incorporé est plus évolué. Ainsi les particules noires, qui sont de masse moléculaire élevée, donnent de meilleurs résultats que les particules rouges (trinitre), et que les hydroxy éthylrésorcinoles (monomères). Mais ceci n'est qu'une vue très simplifiée des phénomènes, car plusieurs facteurs peuvent influencer les résultats. Par exemple la forte polarité des monomères leur donne une certaine incompatibilité avec le caoutchouc. D'autre part il ne faut pas sous-estimer le rôle que joue la grandeur même des particules et leur répartition. Nous avons vu en effet que pour les noirs de carbone, l'action renforçante était liée dans une certaine mesure, à la finesse des grains.

Il est d'ailleurs remarquable que ce soient les particules de résines dont les dimensions sont les plus petites, qui donnent les meilleurs résultats. Les particules noires conduisent en effet à un renforcement comparable en bien des points à celui que l'on obtiendrait avec un noir renforçant.

Il n'y a guère d'indice de réaction chimique, entre le caoutchouc et ces résines à sec. Toutefois, lors de l'incorporation des monomères en solution, on doit réserver les pronostics; certaines propriétés telles que le caoutchouc gel* indiquent la possibilité de liaisons entre l'élastomère et les monomères, nous en reparlerons au Chapitre IV.

Voyons maintenant les résultats obtenus avec une paraffine chlorosulfonée choisie pour cette étude.

* Voir en annexe la méthode et sa signification.

POLYETHYLENE CHLOROSULFONE (HYPALON)

Pour cet élastomère, nous avons reproduit une partie des essais effectués avec le caoutchouc naturel, à savoir : l'incorporation à sec du trimère et des particules noires. Les essais d'empâtage des hydroxyméthylrésorcinolés n'ont pas été faits ici, ils donnent d'ailleurs, comme nous l'avons vu, des résultats peu encourageants qu'il n'était pas nécessaire de reproduire.

Les processus d'incorporation sont semblables à ceux décrits à propos du caoutchouc naturel. Les hydroxyméthylrésorcinolés, par exemple, sont introduits, soit sur malaxeur, soit en solution, à une température inférieure à 40°C, et la polycondensation est réalisée par chauffage à 110°C durant 30 mn. Notons que l'incorporation sur malaxeur à faible température, n'entraîne pas pour le polyéthylène chlorosulfoné, une dégradation semblable à celle signalée pour le caoutchouc naturel.

Afin de faciliter la comparaison des propriétés mécaniques obtenues avec les divers composés formo-résorcylés, les résultats ont été groupés dans les mêmes tableaux : XXX, XXXI, XXXII, et XXXIII.

La formule de mélange est donnée au tableau XXIX.

Hypalon	100
Charge	x
Staybelite Resin	2,5
Oxyde de magnésium	20
Tetra sulfure de dipenta méthylène Thiurame	1,5

Tableau XXIX

Formule de base.

La température de vulcanisation est de 150°C, et sa durée variable suivant la charge introduite dans l'élastomère.

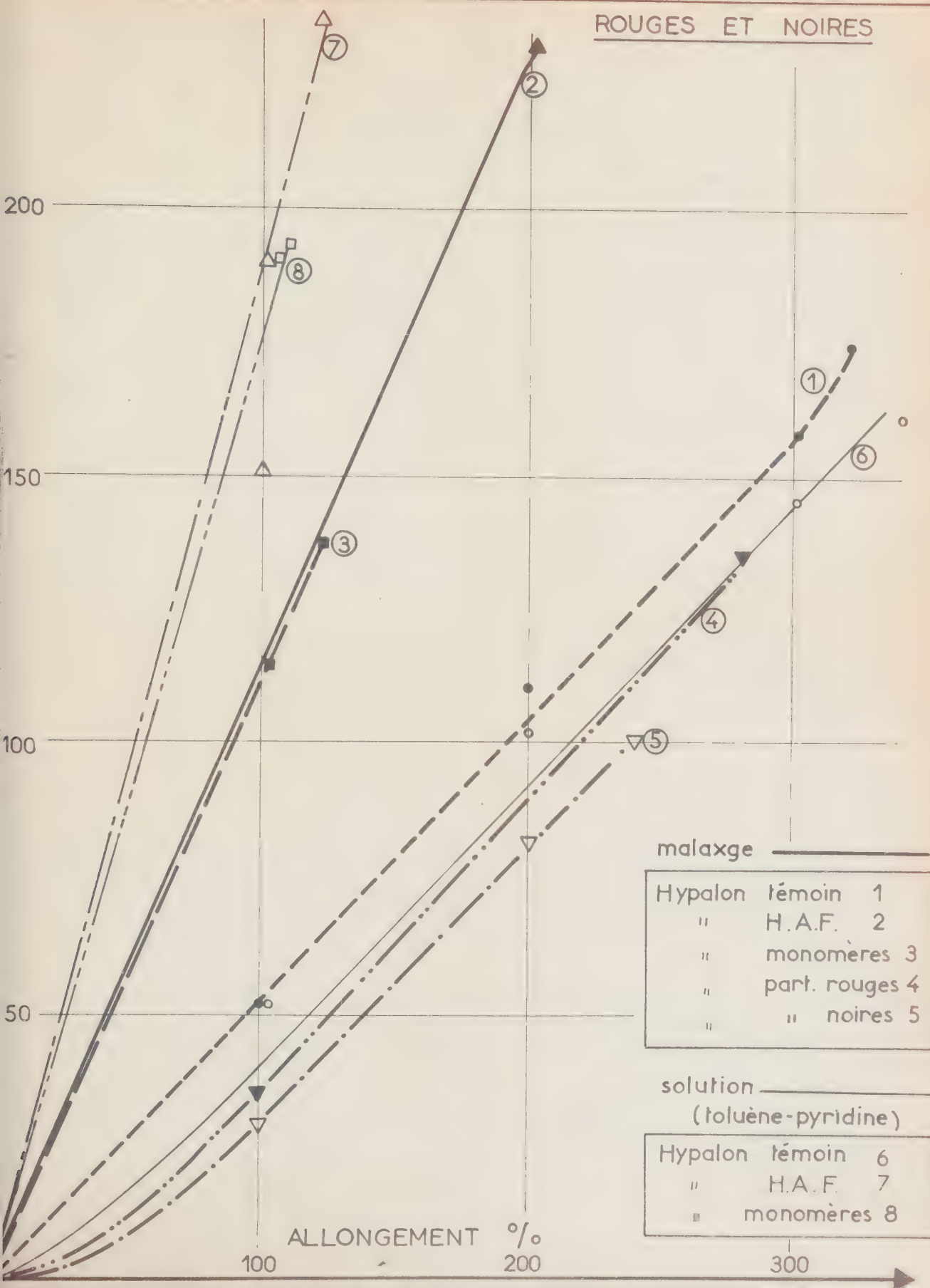
Mode de traitement	Nature des associations	Modules (kg/cm ²)			R/rupture (kg/cm ²)	Allongement % à la rupture	Déchirement (kg/cm)	Dureté Shore
		100	200	300				
Sur malaxeur	Hypalon témoin	52	111	158	175	320	35	60
	Hypalon + noir H.A.F.	152	252	-	232	200	36	74
	Hypalon + monomères	115	-	-	138	120	44	70
	Hypalon + part. rouges	56	102	-	135	280	32	66
	Hypalon + part. noires	29	82	-	102	240	34	62
En solution	Hypalon témoin	52	103	146	162	340	53	59
	Hypalon + noir H.A.F.	192	-	-	236	120	44	77
	Hypalon + monomères	192	-	-	194	110	43	80

Tableau XXX (Courbe N° 6)

Propriétés mécaniques des associations Hypalon - particules tridimensionnelles, préparées sur malaxeur ou en solution.

COURBES DE TRACTION DE VULCANISATS D'HYPALON, TRAITES PAR LES MÉTHYLOL-RÉSORCINOLS, SUR MALAXEUR OU EN SOLUTION - ACTION DES PARTICULES

ROUGES ET NOIRES



Mode de traitement	Nature des associations	% de caoutchouc gel
Sur malaxeur	Hypalon témoin	0
	Hypalon + noir H.A.F.	0
	Hypalon + monomères	0
	Hypalon + part. rouges	28
	Hypalon + part. noires	27
En solution	Hypalon témoin	0
	Hypalon + noir H.A.F.	0
	Hypalon + monomères	97

Tableau XXXI

Variation du % de caoutchouc gel. Essais effectués dans le toluène à $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Mode de traitement	Nature des associations	Gonflement en volume %
Sur malaxeur	Hypalon témoin	298
	Hypalon + noir H.A.F.	187
	Hypalon + monomères	277
	Hypalon + part. rouges	188
	Hypalon + part. noires	245
En solution	Hypalon témoin	290
	Hypalon + noir H.A.F.	196
	Hypalon + monomères	100

Tableau XXXII

Gonflement maximum dans le toluène

(Température de gonflement: $20 \pm 2^\circ\text{C}$
 (Temps de gonflement : 48 heures

Mode de traitement	Nature des associations	Grillage Mooney. Valeur Mooney, durée de cisaillement	Consistance Mooney à 100°C Valeur Mooney, durée de cisaillement	
			sans ingrédients	avec ingrédients
Sur malaxeur	Hypalon témoin	6 mm 15 sec	38	50
	Hypalon + noir H.A.F.	5 mm	63	86
	Hypalon + monomères	8 mm 45 sec	53	63
	Hypalon + part. rouges	28 mm	56	67
	Hypalon + part. noires	29 mm 30 sec	55	68
En solution	Hypalon témoin	3 mm 30 sec	39	153
	Hypalon + noir H.A.F.	-	37	-
	Hypalon + monomères	-	41	-

Tableau XXXIII

Valeurs du grillage et de la consistance Mooney

Mode de traitement	Nature des associations	Rebondissement (Rebondimètre I.F.C.) % d'énergie restituée	Hystérésis % à 100% d'élongation
Sur malaxeur	Hypalon témoin	12	45,5
	Hypalon + noir H.A.F.	11	44,5
	Hypalon + monomeres	11	38
	Hypalon + part. rouges	13	39
	Hypalon + part. noires	13	26
En solution	Hypalon témoin	23	40
	Hypalon + noir H.A.F.	14	58
	Hypalon + monomères	17	-

Tableau XXXIV

Rebondissement et Hystérésis

Nous constatons que contrairement au cas du caoutchouc naturel, ce sont les monomères qui entraînent les modifications de propriétés les plus importantes. Les condensats évolués donnent dans l'ensemble de moins bons résultats.

Dans le cas de l'introduction des monomères en solution, on constate une augmentation considérable des propriétés, le déchirement est comparable à celui obtenu avec un noir de carbone de même que les modules. Le fait le plus intéressant est la résistance élevée aux solvants aromatiques* : trois fois celle du témoin, deux fois celle de l'Hypalon - noir de carbone.

* Voir en annexe : les méthodes et leur signification.

La dispersabilité des monomères introduits par voie de solution, est sans doute favorisée par les possibilités de leur fixation sur les chaînes de l'élastomère. Les liaisons possibles élastomères-monomères, développées au chapitre IV, sont particulièrement mises en évidence par le pourcentage maximum en caoutchouc gel *, qui indique une insolubilité totale du caoutchouc, et par la dureté qui est près de deux fois supérieure à celle d'un Hypalon-noir de carbone.

Ces faits dans l'ensemble sont assez favorables à l'hypothèse formulée au début de ce travail, à savoir : l'obtention d'une liaison chimique entre l'Hypalon et la résine résorcylique. Il est évident que les monomères avec leur haute réactivité peuvent se combiner plus facilement que le trimère ou la résine évoluée.

* Voir en annexe : les méthodes et leur signification.

ETUDE MORPHOLOGIQUE DES ASSOCIATIONS
ELASTOMERES-PARTICULES TRIDIMENSIONNELLES.

Parmi les trois formes de substances que nous possédons, et qui proviennent de la condensation formaldéhyde-résorcinol, les premiers termes (les hydroxyméthylrésorcinols), se présentent comme doués d'une très haute réactivité, en particulier vis à vis d'eux mêmes. Si on les introduit par malaxage dans le caoutchouc naturel, ou l'Hypalon, et que l'on développe par élévation de la température leur polycondensation, on peut initier la formation d'un certain réseau de polycondensat dans la matrice caoutchoutique, et créer une répartition particulière qu'il serait alors intéressant de connaître. Il existe également une différence de réactivité de ces hydroxyméthylrésorcinols vis à vis du polyisoprène naturel et de la paraffine chlorosulfonée. Il est peu probable, toutefois, que la fixation des monomères entraîne une modification visible de l'aspect morphologique des mélanges étudiés. Cependant, si, comme on le verra dans le chapitre suivant, on admet la fixation de grains de résine sur les élastomères, des microphotographies pourraient alors montrer certaines différences appréciables. On s'est donc livré à la comparaison de nombreuses microphotographies, tant sur le caoutchouc naturel que sur l'Hypalon, renfermant les monomères ou un noir renforçant.

Avec la collaboration de la Godfrey L. Cabot, dont l'expérience dans le domaine des noirs de carbone est solidement établie, nous avons pu réaliser des microphotographies dans d'excellentes conditions. Nous tenons à remercier la Société Godfrey L. Cabot, et plus spécialement les Dr SMITH, DANNENBERG et ROBBLEE.

Sur une cinquantaine de microphotographies effectuées, nous présentons ci-dessous, quelques clichés qui nous ont paru plus spécialement démonstratifs.

Mode de traitement	N° des photos	Associations étudiées
Sur malaxeur	1	Caoutchouc naturel - noir H.A.F.
	2	Caoutchouc naturel - monomères (polycondensés au sein du caoutchouc)
	3	Polyéthylène chlorosulfoné - noir H.A.F.
	4	Polyéthylène chlorosulfoné - monomères (polycondensés au sein du caoutchouc)
En solution	5	Caoutchouc naturel - monomères (polycondensés au sein du caoutchouc)
	6	Polyéthylène - chlorosulfoné - monomères (polycondensés au sein du caoutchouc)

La répartition des particules de monomères semble meilleure, dans les préparations faites en solution, que dans celles effectuées sur malaxeur.

Les particules formées au sein de l'Hypalon ont dans l'ensemble, des dimensions nettement inférieures à celles qui prennent naissance dans le caoutchouc naturel. Ceci est particulièrement visible dans les essais : Hypalon en solution, où les agrégats les plus importants (de 0,5 à 1 micron), sont noyés parmi des particules de quelques centièmes de micron. En revanche, dans le cas du caoutchouc naturel, l'incorporation des monomères, qu'elle se fasse sur malaxeur ou en solution, ne semble pas influencer la dispersion et la dimension des particules, qui se situe entre 0,1 et 0,3 micron.

Les résultats, du point de vue propriétés technologiques, de l'association caoutchouc naturel-résine, se rapprochent assez des valeurs acquises avec le noir H.A.F., ce qui semble assez naturel, si nous comparons au microscope, la similitude de répartition du noir et des monomères en solution ou sur malaxeur. Toutefois, les faibles déchirements obtenus avec la résine, peuvent être imputables aux agrégats de dimensions importantes, que l'on peut observer.

Pour l'Hypalon, les microphotographies viennent confirmer les résultats technologiques, en particulier dans le cas : Hypalon-monomères en solution. Ce mode d'incorporation favorise sans doute la fixation possible des hydroxyméthylrésorcinols sur l'Hypalon, lui conférant une forte résistance au gonflement, et un taux de caoutchouc gel très élevé. En revanche, l'introduction des monomères par malaxage, conduirait à une association Hypalon-résine plus grossière, limitant de ce fait les possibilités de liaisons.

Photomicrographies électroniques
I - Préparations faites sur malaxeur

Grossissement : 15.000

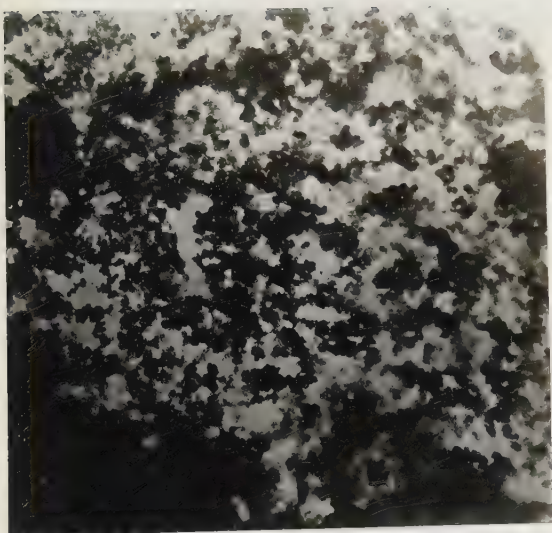


Photo 1 - Caoutchouc nat.- H.A.F.

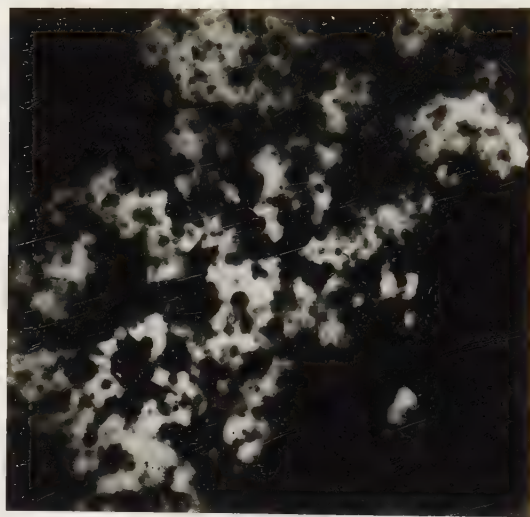


Photo 2 - Caout.nat.- monomères



Photo 3 - Hypalon-H.A.F.

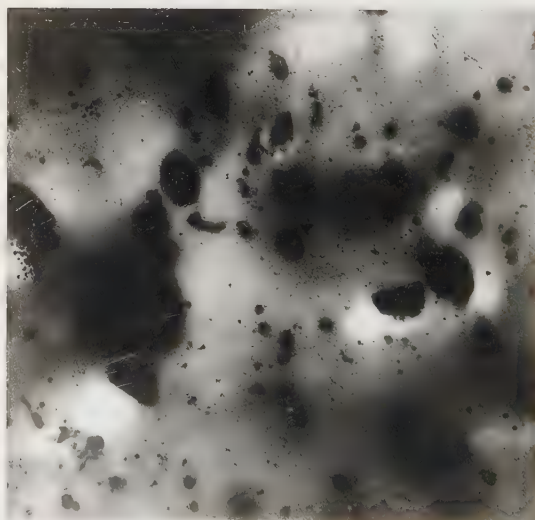
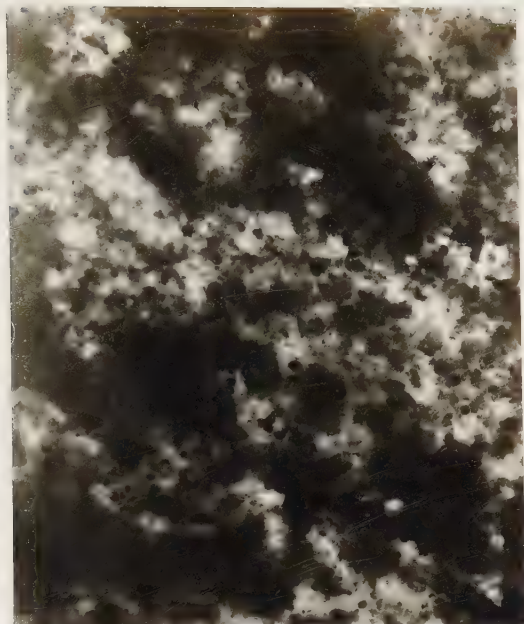


Photo 4 - Hypalon-monomères

II - Préparations faites en solutionGrossissement : 15.000Photo 5 - Caout. nat. - monomèresPhoto 6 - Hypalon-monomères

C H A P I T R E I V

QUELQUES CONSIDERATIONS THEORIQUES

POSSIBILITES D'INTERACTION,

RESINES RESORCYLIQUES ELASTOMERES

Au cours de cette étude, nous nous sommes trouvés en présence de phénomènes d'interaction, entre une résine formo-résorcylique et deux élastomères. Une amélioration sensible des propriétés technologiques des vulcanisats obtenus, a été constatée. Si dans le cas de la paraffine chlorosulfonée il paraît évident qu'une liaison du type chimique a pu avoir lieu, il ne semble pas que le problème soit aussi simple pour le polyisoprène naturel. Aussi allons-nous examiner plus en détail les réactions possibles entre résines et élastomères.

Pour le caoutchouc naturel, sa réactivité est liée à sa structure polyéthylénique, pour l'Hypalon, elle se trouve liée au groupement sulfochloré. Ce sont donc deux modes d'action apparemment différents. Nous allons examiner chacun de ces cas séparément.

Du côté résine, nous sommes en présence d'une part de monomères hydroxyméthylrésorcinols, doués d'une haute réactivité, et d'autre part de polycondensats se présentant sous forme de particules. Les monomères, petites molécules mobiles peuvent être capables d'une réaction de volume avec les macromolécules d'élastomères. En revanche, les particules qui sont de dimensions importantes, ne peuvent se fixer aux élastomères que par les fonctions réactives présentes en surface, dont certaines, d'ailleurs, se trouvent masquées par l'état même de cette surface (pores, crevasses). Tout ceci concourt donc à diminuer les probabilités de réactions, entre les particules, et les élastomères.

Les fonctions présentes à la surface des particules précondensées, ne sont de toutes façons que des fonctions hydroxyles (alcoolique ou phénolique). Ces groupements sont identiques à ceux que l'on rencontre dans les hydroxyméthylrésorcinols; aussi insisterons nous plus particulière-

ment dans cette partie théorique, sur la réactivité des monomères, vis à vis des deux élastomères envisagés.

A - Possibilités de réactions entre le caoutchouc naturel et les hydroxyméthylrésorcinols

Par extension de la réaction réalisée avec le saligénol par CUNNEEN et LE BRAS (41 et 42), on peut envisager la formation de cycles chromaniques entre les hydroxyméthylrésorcinols, et les doubles liaisons de l'hydrocarbure caoutchouc (figure 4).

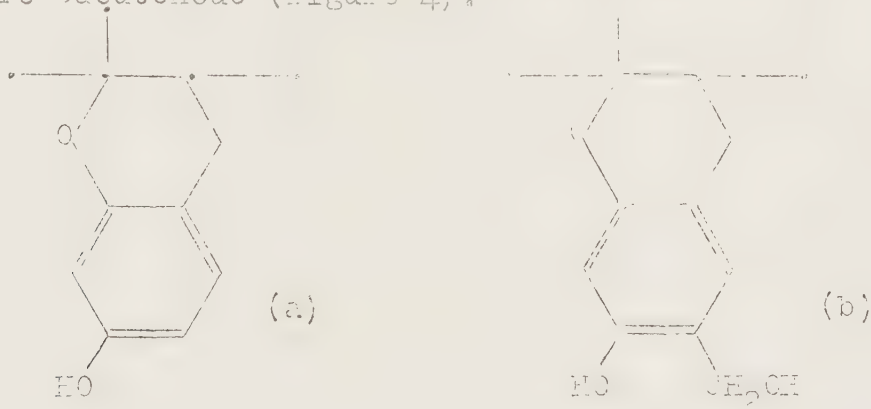


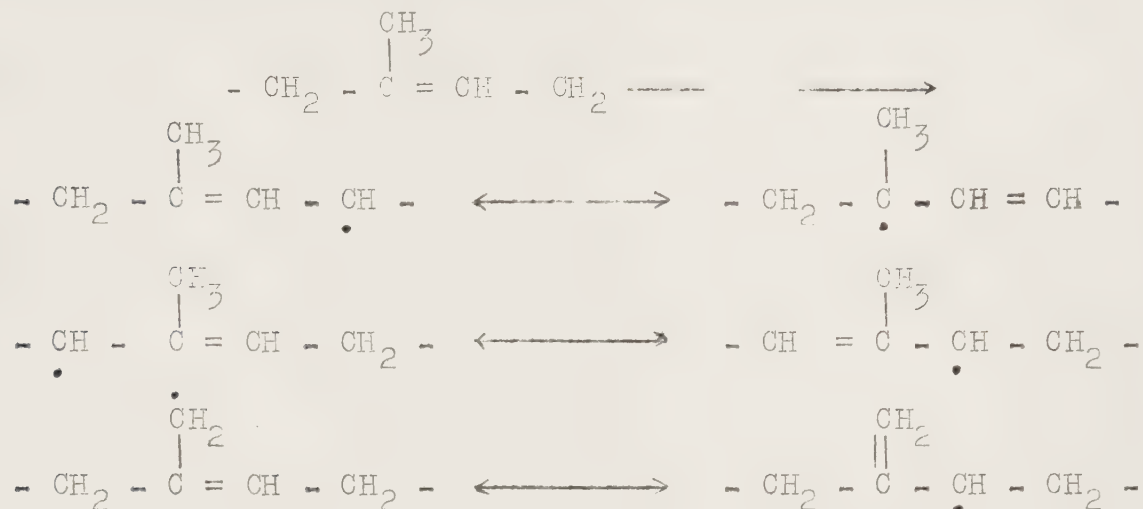
Figure 4

Le monohydroxyméthylrésorcinol pourrait donner un dérivé phénolique simple (a), et le dérivé dihydroxyméthylé un corps (b) doué, sans doute, d'une réactivité appréciable, et susceptible de provoquer des pontages, comme il a été démontré par DUFRAISSE (43) dans le cas de la prosthèse-synèse. Il est certain que ce dernier type de réaction qui équivaut à une vulcanisation, peut apporter une sérieuse complication en interférant avec la réaction principale. Il pourrait, par exemple, influencer le taux de caoutchouc gel.

En dehors de ces réactions, qui correspondent à l'ouverture de la double liaison, on peut imaginer d'autres modes de fixation des hydroxyméthylrésorcinols, qui pourraient s'apparenter au phénomène de greffage, bien connu dans les réactions de copolymérisation. En général, le greffage d'un monomère sur une chaîne macromoléculaire, s'effectue à l'aide de réactions radicaliques; du moins lorsque le monomère est insaturé (44). En revanche, avec les

hydroxyméthylrésorcinols, nous ne pouvons guère envisager que des réactions classiques, avec élimination d'eau.

Nous savons que le caoutchouc naturel possède en position α par rapport à la double liaison, un certain nombre d'hydrogènes mobiles. MOORE et WATSON (45) envisagent trois possibilités pour l'arrachement de l'hydrogène.



Il est donc possible d'imaginer une réaction monomères-caoutchouc, qui, par élimination d'une molécule d'eau, conduirait à la fixation du mono ou du dihydroxyméthylrésorcinol sur la chaîne polyisoprénique (figure 5).

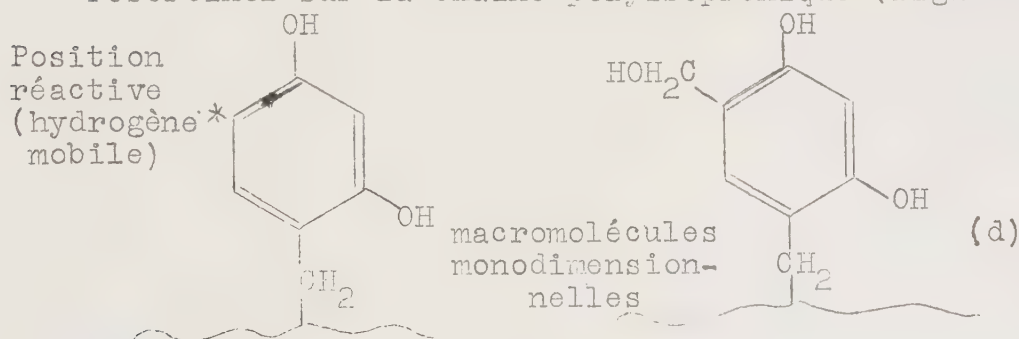


Figure 5

Les monomères ainsi combinés au caoutchouc deviennent alors des centres actifs, susceptibles de réagir par polycondensation avec d'autres molécules d'hydroxyméthyl-résorcinols. En effet, le monométhylol fixé (c) possède encore un hydrogène mobile sur le noyau, et le diméthylol (d), un groupement hydroxyméthyle libre. Il peut alors se former des macromolécules tridimensionnelles greffées au caoutchouc selon le schéma suivant (figure 6).

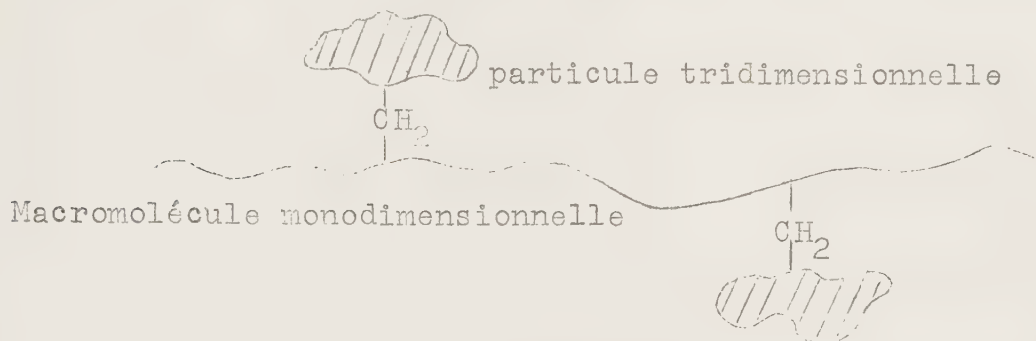
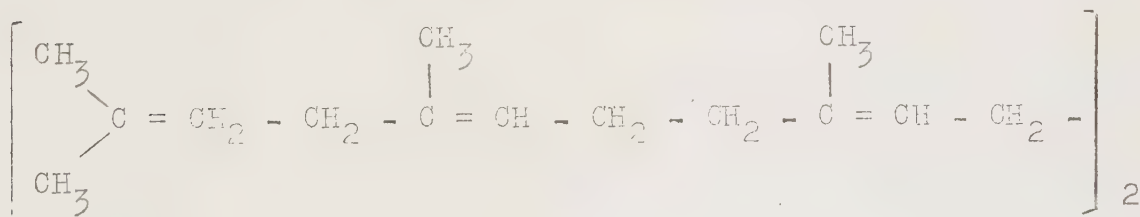


Figure 6

On comprend, que de telles combinaisons auront des répercussions profondes sur les propriétés mécaniques des vulcanisats ainsi obtenus.

Il y a donc plusieurs formes d'associations possibles entre les hydroxyméthylrésorcinols et la chaîne polyisoprénique. Pour essayer de vérifier ces diverses hypothèses, nous avons effectué des essais de réaction : monomères - substance modèle isoprénique. A cet effet, le squalène a été choisi. Il possède la structure moléculaire suivante.



On peut escompter qu'un tel corps réagira comme le caoutchouc, sans présenter certaines difficultés dues à l'encombrement moléculaire de celui-ci.

Les essais ont été faits sur 100 g. de squalène, auxquels on a additionné 20 g. de monomères en solution dans 100 cm³ de pyridine. La solution répartie dans des ampoules scellées sous un vide de $5 \cdot 10^{-1}$, a été chauffée à des températures de 50 - 100 et 130°, durant des temps variant de 1 heure à 24 heures. Après réaction et purification, on obtient avec un rendement de 95 à 98 %, et quelles que soient les conditions opératoires, des poudres brunes, insolubles et infusibles, qui à l'analyse donnent :

C % : 63,92 H % : 5,15

valeurs qui correspondent à celles du trimère des hydroxyméthylrésorcinols :

C % : 63,76 H % : 5,31

Il apparaît donc, que les réactions de polycondensation des monomères sur eux-mêmes, prédominent la réaction chimique squalène-monomères.

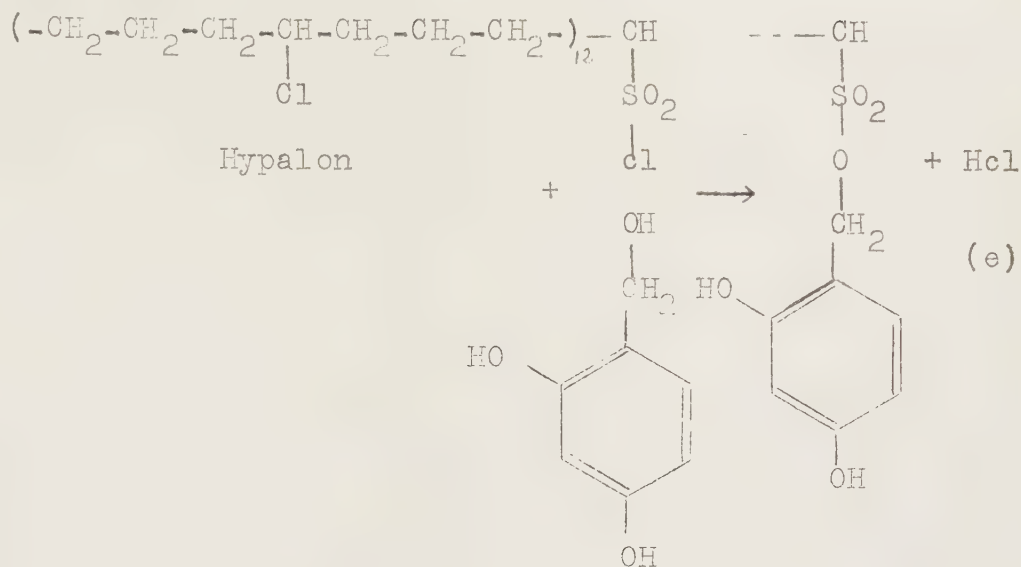
Ainsi s'expliquerait que les particules rouges, donnent en association avec le caoutchouc naturel, des résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les hydroxyméthylrésorcinols. Ceux-ci au sein du caoutchouc peuvent également se transformer en trimère, mais les conditions de réactions, conduiront alors à des particules beaucoup moins bien dispersées, que celles réalisées lorsque le trimère est préparé séparément (en milieu dilué), et incorporé sur malaxeur.

Pour le polyisoprène naturel, les chances de réaction avec les monomères sont assez faibles. Par contre, il est plus probable, que ceux-ci réagissent avec l'Hypalon. C'est peut-être la raison des différences constatées entre les deux élastomères essayés, principalement au cours des réactions en solution avec les hydroxyméthylrésorcinols.

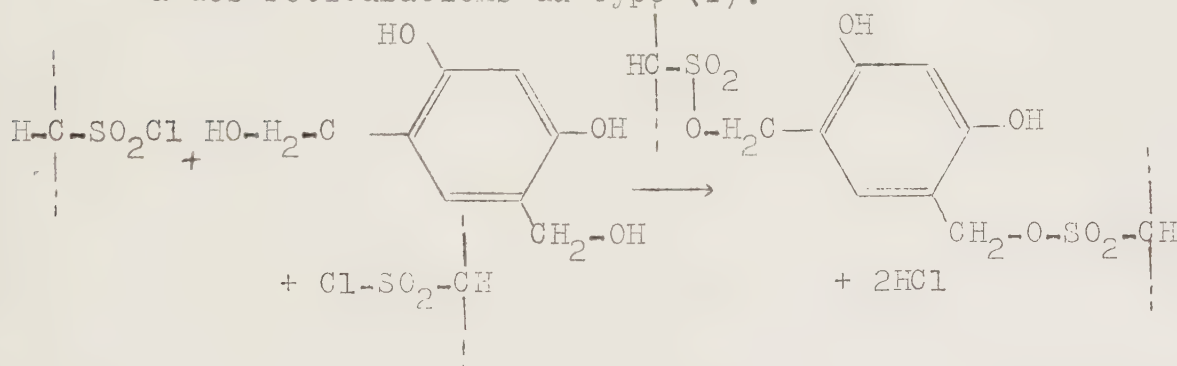
B - Possibilités de réaction entre le polyéthylène chlorosulfoné et les hydroxyméthylrésorcinols

On sait que l'Hypalon se présente sous forme d'une macromolécule paraffinique chlorée monodimensionnelle, sur laquelle sont greffés des groupements chlorosulfonés. Ceux-ci en présence des hydroxyméthylrésorcinols, agiraient comme tout chlorure d'acide par une sorte de réaction de condensa-

tion, avec élimination d'acide chlorhydrique. La réaction peut s'écrire :



On peut imaginer que le monohydroxyméthylrésorcinol donnera une combinaison du type (e) et que le dérivé diméthylolé avec ces deux fonctions hydroxyméthyles pourra conduire à des réticulations du type (f).



Cependant nous avons vu que les monomères possèdent une très grande réactivité vis à vis d'eux mêmes. S'ils réagissent avec le groupe chlorosulfoné par greffage, comme il est indiqué ci-dessus, la condensation aura de très grandes chances pour se poursuivre selon un schéma (figure 6), tout à fait comparable à celui que nous avons imaginé pour le caoutchouc naturel. On aurait alors fixation chimique sur la macromolécule de grains de résine tridimensionnelle. Evidemment, il n'est pas exclu que les particules ainsi

fixées réagissent à nouveau avec d'autres chaînes d'Hypalon, grâce aux groupements réactifs dont elles peuvent être hérissées (figure 7).

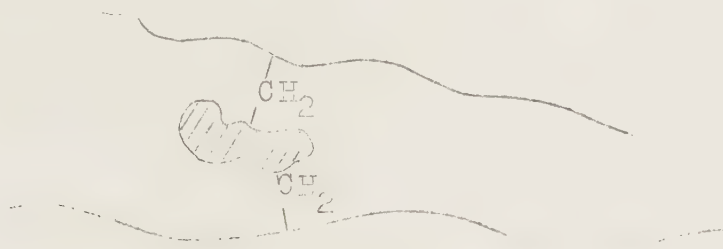


Figure 7

La réaction des hydroxyméthylrésorcinols sur l'Hypalon, doit s'accompagner comme nous l'avons déjà signalé, d'un départ d'acide chlorhydrique. Les dosages d'acide chlorhydrique libéré au cours de la réaction, et de chlore restant sur le mélange final, devraient donc pouvoir démontrer la réalité même de la combinaison. Aussi a-t-on réalisé l'expérience suivante :

- A de l'Hypalon maintenu en solution, on a ajouté la quantité théorique de monomères, nécessaire pour réagir entièrement avec les groupements chlorosulfonés. Sur l'élastomère obtenu après réaction, un dosage de chlore restant a été effectué par la méthode potentiométrique, après minéralisation du produit à la bombe de Faar-Wurschmitt (tableau XXXV), et a montré un départ de chlore correspondant exactement à une combinaison totale. Il semblerait donc à

Pourcentage cl avant réaction	27,1
Pourcentage cl après réaction	25
Chlore consommé en principe par la réaction	2,1
Chlore théorique de SO ₂ cl libre dans l'Hypalon avant réaction	2,07

Tableau XXXV

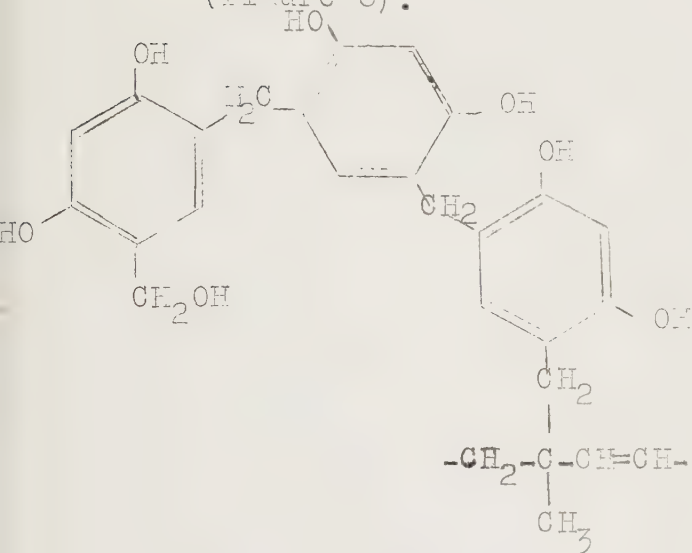
première vue qu'il y ait eu réaction entre l'Hypalon et les hydroxyméthylrésorcinols. Cependant cette expérience n'est pas sans critique, car la polycondensation des monomères libère une certaine quantité d'eau, susceptible d'hydrolyser les groupements chlorosulfonés, libérant ainsi de l'acide chlorhydrique, et diminuant d'autant la proportion de chlore dans l'Hypalon. Toutefois, s'il en était ainsi, on s'expliquerait mal les modifications importantes de propriétés mécaniques constatées au chapitre précédent. Il est possible qu'une certaine quantité d'eau libérée réagisse, mais les monomères eux-mêmes ont dû se fixer pour une bonne part sur l'élastomère chlorosulfoné.

Les tentatives de dosages d'acide chlorhydrique dégagé durant la réaction Hypalon-monomères, se sont révélées très délicates et trop imprécises pour conduire à une conclusion valable.

Nous avons essayé de fixer les hydroxyméthylrésorcinols à une substance modèle - le benzène sulfochlorure - malheureusement, nous n'avons pu obtenir de résultats satisfaisants; cette substance est, en effet, beaucoup trop acide, et catalyse d'une façon très énergique la propre polycondensation des monomères sur eux-mêmes, conduisant à la formation du trimère. Ceci n'exclut pas la réaction entre les monomères et les groupes sulfochlorés de l'Hypalon. Ceux-ci sont très certainement beaucoup moins réactifs que ceux du benzène sulfochlorure.

Il ressort des essais effectués avec les substances modèles (squalène et benzène sulfochlorure) que les hydroxyméthylrésorcinols ont une très grande facilité à donner un trimère, et que ce dernier semble posséder une assez grande stabilité. Il ne faudrait pas sous-estimer ces résultats, et l'on peut très bien imaginer un processus de combinaison élastomère-trimère en deux temps : les monomères incorporés dans le caoutchouc réagiraient sur eux-mêmes pour former le trimère, puis celui-ci se fixerait au caoutchouc naturel ou à l'Hypalon. Nous avons vu au chapitre I que le trimère pourrait posséder plusieurs structures chimiques, laissant libres, soit des hydrogènes mobiles, soit des fonctions hydroxyméthyles. Celles-ci seraient donc disponibles pour une éventuelle combi-

naïson d'une part avec le caoutchouc et d'autre part avec des monomères ou d'autres molécules de trimères. On aurait alors des schémas de réactions qui seraient tout à fait comparables à ceux cités plus haut, mais au lieu de fixer initialement un des monomères, ce serait le trimère qui se combinerait (figure 8).



Caoutchouc naturel

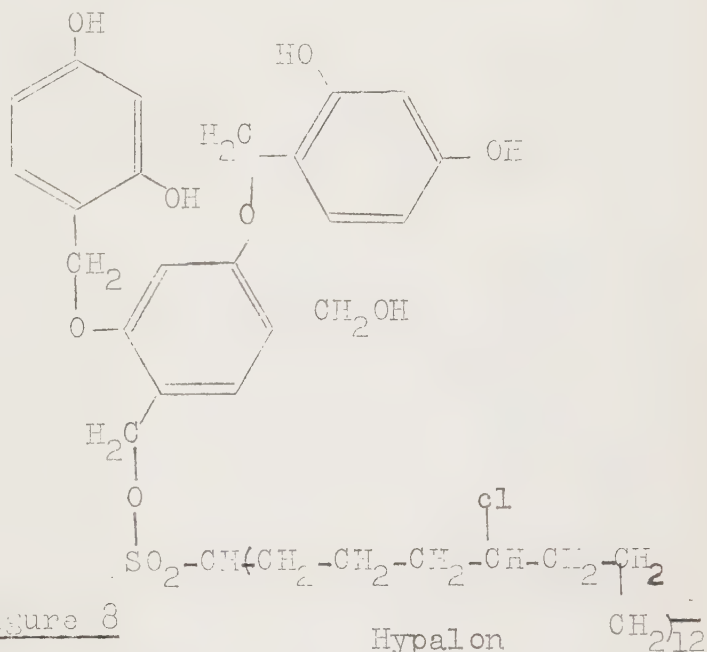


Figure 8

Hypalon

POSSIBILITES D'INTERACTIONS

PARTICULES TRIDIMENSIONNELLES - ELASTOMERES

L'introduction directe au sein des caoutchoucs de particules déjà élaborées, donne comme nous l'avons vu au chapitre III certains résultats intéressants, en particulier pour le polyisoprène naturel. Nous avons utilisé pour ces essais des particules rouges (trimère), et des particules noires de masse moléculaire élevée.

Le cas des particules rouges, s'apparente de très près à ce que nous venons d'analyser à propos des transformations des hydroxy-éthylrésorcïnols au sein du caoutchouc. Leur réactivité cependant, semble moindre dans le cas des paraffines sulfochlorées. Il est possible que le fait de préparer ce trimère indépendamment de l'élastomère, permette un certain réarrangement moléculaire des particules (liaisons hydrogènes possibles). Celles-ci seront alors moins réactives que le trimère naissant au sein de la matrice caoutchouc, à partir des monomères. Ceci pourrait expliquer en partie les meilleurs résultats obtenus pour l'Hypalon, avec les hydroxyméthylrésorcïnols libres, par rapport aux particules rouges.

Le cas des particules noires peut être différent. Nous avons affaire à une résine évoluée, se présentant sous forme de grains hérissés de fonctions alcooliques et phénoliques, avec une très forte majorité de ces dernières. Ces particules ont un aspect physique et des dimensions qui les apparentent aux noirs de carbone. Il faut donc penser que les bons résultats obtenus avec le caoutchouc naturel, sont dus aux mêmes phénomènes que ceux qui produisent le renforcement par les noirs de carbone.

Examinons les hypothèses les plus fructueuses qui tentent d'expliquer les interactions caoutchouc-noirs renforçants. Nous avons vu que généralement les charges renforçantes se présentent sous une forme très divisée, la grandeur de la particule élémentaire joue donc certainement un rôle important. Mais il est nécessaire que certaines liaisons physiques ou chimiques puissent se développer entre charge et élastomère, pour qu'un effet favorable se fasse sentir sur les propriétés mécaniques des vulcanisats. Certains auteurs comme STUDEBAKER (1), SMITH (2), STEARNS et JOHNSON (3) ont essayé de montrer que les liaisons chimiques étaient responsables pour une part du renforcement.

Chimiquement le noir de carbone se compose de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, en quantité variables. La somme de ces derniers éléments forme "les matières volatiles" dont la proportion dépend de la méthode de fabrication, et conditionne certaines propriétés du noir. Nous donnons à titre d'exemple l'analyse de deux noirs différents de par la nature de leur préparation (tableau XXXVI)

Noir	Diamètre des particules en Å	Pourcentage de			Matières volatiles %	Cendres %	Humidité %
		C	O ₂	H ₂			
High color channel	50 - 90	88,4	11,2	0,4	17	0,1	6
Furnace semi- reinforcing	600 - 700	99,2	0,4	0,3	1	1	1

Tableau XXXVI

L'hydrogène qui semble être réparti dans la masse de la particule proviendrait des hydrocarbures utilisés lors de la fabrication. Certains auteurs dont SMITH (47) ont cherché ici l'explication des propriétés renforçantes du noir de carbone, en le comparant à un hydrocarbure non saturé.

L'oxygène par contre, se trouve absorbé chimiquement sur la surface de la particule, et proviendrait du contact, que peut avoir cette dernière avec l'air, lorsqu'elle se trouve encore dans des conditions de réceptivité appropriées. Ceci n'est possible que pour les noirs Channel, les noirs Furnace ou les noirs thermiques n'étant pas soumis à l'action de l'air durant leur préparation. COHAN (47) a émis l'hypothèse selon laquelle l'oxygène absorbé à la surface du noir serait lié au carbone en deux complexes, l'un acide de formule $(C_2O_3)_2$, l'autre neutre $(CO)_m$.

Mais le précurseur de l'idée de STUDEBAKER est sans conteste LEROY (48) qui, se basant sur des analyses aux rayons X faites sur la structure interne du noir de carbone, représente celle-ci comme formée de couches d'atomes de carbone, intermédiaires entre les formes graphitiques et hydrocarbures aromatiques; 70 à 93 % des atomes de carbone contenus dans les noirs industriels, seraient d'après cet auteur, organisés sous forme graphitique, le reste (7 à 30 %) inorganisé serait présent sous forme de chaînes aliphatiques.

Ce qui explique l'idée de STUDEBAKER (1) pour qui l'oxygène absorbé chimiquement à la surface des particules de noir, se trouve dans les groupes familiers de la chimie organique (figure 9), ces groupements étant formés par décyclisation oxydative des cycles aromatiques lors de la préparation du noir, ou à la sortie des fours de préparation.

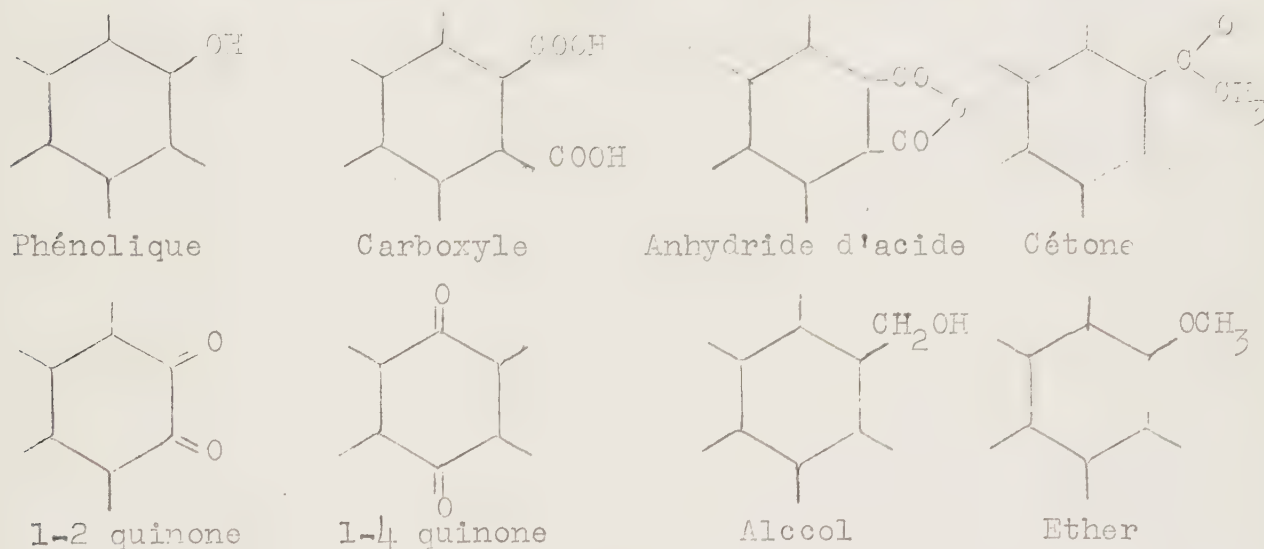


Figure 9

Les particules de résine formo-résorcyliques à haut degré de condensation (particules noires) avec leurs groupements aromatiques et leurs hydroxyles (phénolique et alcoolique), périphériques, se rapprocheraient donc des noirs renforçants tels que les envisage STUDEBAKER, avec toutefois cet avantage de ne posséder qu'un seul type de fonctions.

Nous avons vu au chapitre III qu'elles donnent en association avec le caoutchouc naturel, des propriétés mécaniques similaires à celles fournies par le noir de carbone de référence. On pourrait envisager une liaison chimique entre de telles particules et les caoutchoucs, par réaction entre les groupes hydroxyméthyles libres, encore présents sur la surface des particules, soit avec les hydrogènes mobiles du caoutchouc naturel, soit avec les fonctions chlorosulfonées de l'Hypalon (voir figure 8).

Cependant au cours même du malaxage et selon les idées de WATSON (4), il peut se produire, grâce aux efforts mécaniques, des scissions de chaînes dans l'élastomère, capable de favoriser des réarrangements caoutchouc-particules par l'intermédiaire de réactions radicaliques.

Il semble peu probable qu'il puisse y avoir réaction de condensation avec élimination d'eau ou d'acide chlorhydrique, entre les élastomères et les hydroxyles phénoliques des particules noires. Cependant des liaisons du type hydrogène peuvent également lier assez étroitement le caoutchouc naturel à ces fonctions hydroxyles, jouant ainsi un rôle important dans la cohésion du mélange.

C O N C L U S I O N

A l'analyse de ce travail, plusieurs faits positifs apparaissent. Du point de vue des résines formo-résorcyliques, nous avons pu montrer qu'en milieu sodique, les premiers termes de la réaction étaient constitués par un mélange de dihydroxyméthyl-4-6-dihydroxy-1-3-benzène pour 1/3 et de monohydroxyméthyl-4-dihydroxy-1-3-benzène pour 2/3. Ces substances isolées pour la première fois par PINAZZI et PAUTRAT dans des conditions bien déterminées, sont douées d'une grande réactivité et présentent sur le plan chimique certaines particularités. En effet, dans les conditions de température se rapprochant de celles utilisées par LE BRAS et PICCINI, dans la préparation du latex renforcé par la résine formo-résorcylique, ces substances se transforment en trimère très stable, que l'on a pu séparer sous forme de particules rouges. L'évolution de ces particules en résine plus condensée s'effectue au-dessus de 500°, et conduit alors à l'obtention de fines particules noires de masse moléculaire élevée, et dont l'analyse élémentaire révèle que l'on a affaire à une résine totalement condensée. Ces particules confèrent au caoutchouc naturel des propriétés mécaniques pratiquement analogues à celles obtenues avec un noir renforçant du type H.A.F.

La mise en évidence du trimère semble démontrer que la résine introduite directement dans le latex par LE BRAS et PICCINI, atteignait un degré de polycondensation très faible. Les agrégats de résine incrustés entre les globules de caoutchouc, seraient donc dans ce cas, constitués par des milliers de molécules de trimère liées entre elles par des liaisons physiques, donc instables. Ceci expliquerait la fragilité de ce mode de renforcement aux efforts mécaniques répétés et à la chaleur.

Les hydroxyméthylrésorcïnols, les particules rouges et les particules noires produisent un effet de renforcement très net des propriétés mécaniques de deux élastomères : le caoutchouc naturel et le polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon). Nous avons essayé de mettre en évidence, que cette action était en partie due à de véritables liaisons chimiques entre la charge, dont nous connaissons les fonctions réactives, et la matrice caoutchouc.

Dans le cas du caoutchouc naturel, il n'a pas été possible de démontrer d'une façon irréfutable la réalité de cette hypothèse. Cependant l'augmentation sensible de la proportion de caoutchouc gel, aussi bien lorsque l'on emploie les hydroxyméthylrésorcinoles que les particules rouges ou noires comme charges, plaide fortement en faveur d'une réaction. Des hypothèses ont pu être formulées pour donner la structure des mélanges obtenus.

Dans le cas de la paraffine chlorosulfonée, des présomptions plus fortes pour une liaison chimique ont été données. Nous avons en effet constaté sur l'élastomère une variation du taux de chlore, qui paraît en relation avec une certaine fixation de la résine sur le réseau macromoléculaire. Et dans certaines conditions, les vulcanisats renfermant la résine formo-résorcyclique donnent des courbes de traction tout à fait semblables à celles obtenues avec le noir de carbone témoin. Le pourcentage élevé de caoutchouc gel ainsi que la diminution du taux de gonflement sont également en faveur d'une liaison caoutchouc-résine.

Cependant, il serait beaucoup trop ambitieux de vouloir considérer ce travail, comme la preuve de la nécessité de liaisons chimiques charges-élastomères dans les phénomènes dits de renforcement. On a pu relever certaines similitudes entre les hypothèses formulées à propos de l'action des noirs de carbone et nos résultats. Mais les preuves expérimentales dont nous disposons sont encore sujettes à controverses. Nous pensons cependant avoir montré qu'il est nécessaire pour qu'une charge puisse améliorer les propriétés mécaniques du caoutchouc, qu'elle soit susceptible de liaisons d'énergie autant que possible élevée, et qu'elle se présente sous une forme très divisée. Nous rejoignons là les principales remarques effectuées par les auteurs qui se sont occupés de cette question.

A N N E X E

TECHNIQUES D'ÉVALUATION

I - Caoutchouc gel (degré de réticulation)

Le caoutchouc non vulcanisé traité par un solvant, ne se présente pas comme un corps homogène, on sépare une fraction soluble et une fraction insoluble.

L'importance de la fraction soluble, dépend des traitements antérieurs subis par le caoutchouc. Si l'opération se fait en présence d'oxygène, la fraction sol augmente au dépend de la fraction gel. A l'abri de l'oxygène, l'importance de la fraction soluble, va dépendre alors, de la mesure dans laquelle l'oxygène aura pu se fixer auparavant sur la matière. La fraction soluble augmente avec la sévérité du traitement oxydant, toutefois elle peut devenir insoluble par la formation de ponts entre les molécules d'hydrocarbure. Il s'agit là d'un phénomène de réticulation qui s'apparente à une vulcanisation.

L'apparition du caoutchouc gel peut également résulter de la formation de liens, entre des molécules d'hydrocarbure caoutchouc, et des particules macromoléculaires tridimensionnelles (noir de carbone-résine...), il en résulte sans doute une diminution importante de la mobilité de ces associations de molécules, ce qui explique l'augmentation du taux de caoutchouc gel, obtenu en dehors de tout phénomène de vulcanisation, lorsque l'on malaxe du caoutchouc avec une charge renforçante (noirs de carbone, résine...).

Ainsi, la mesure du caoutchouc gel peut recouvrir des phénomènes bien différents. Malgré cette difficulté de principe, cette notion semble devoir être très utile, pour suivre les modifications apportées au caoutchouc par la présence de charges renforçantes, à condition de se placer dans des conditions bien définies, et éviter que cette mesure soit la composante de plusieurs phénomènes.

Mode opératoire

On pèse 0,2 à 0,3 gramme du mélange élastomère-charge, et on le met en suspension dans 25 cm³ de benzène ou de toluène, durant 6 jours à une température constante.

La méthode de séparation des fractions gel et sol dépend des aspects des solutions.:

1°) Cas des solutions incolores

a) la fraction sol peut être directement aspirée quand le gel a une masse cohérente;

b) dans le cas contraire, on récupère la fraction sol par filtration sur un verre fritté n°2.

2°) Cas des solutions opaques

Les solutions sont centrifugées 2 heures à 6.000 tours/minute, la proportion de liquide clarifié (fraction sol), est décantée lorsque le précipité s'est déposé. Dans tous les cas, la fraction sol est amenée à sec en 48 heures sous vide de moins de 1 m/m de mercure.

L'erreur commise sur la proportion de gel obtenu à partir d'un même échantillon d'élastomère, est inférieure à 3 %.

Cette technique est donc très pratique par le fait qu'elle ne nécessite aucun appareillage particulier; et qu'elle est simple et donne des résultats reproductibles.

II - Gonflement

Le gonflement, est l'augmentation de volume par unité, que subit l'échantillon de caoutchouc vulcanisé, lorsqu'il absorbe le fluide ou la vapeur du fluide dans lequel il est plongé.

L'évaluation du gonflement se fait en mesurant le poids de fluide absorbé.

Si nous désignons par :

p - le poids en grammes de l'échantillon non gonflé
 P_1 - son poids après gonflement
 d_{ec} - la densité de l'échantillon étudiée
 d_s - la densité du solvant,

le gonflement % en volume est donné par la formule :

$$\frac{P_1 - p}{d_s}$$

$$Gv \% = \frac{\quad}{\quad} \times 100$$

$$\frac{p}{d_{ec}}$$

Mode opératoire

Les échantillons de caoutchouc sont découpés 24 heures après vulcanisation, dans des plaques de 2 m/m d'épaisseur. Leur poids doit être de l'ordre de 120 -150 milligrammes.

Ceux-ci sont ensuite pesés à 0,0005 gramme près, et placés dans des tubes à essai. On recouvre le caoutchouc du solvant choisi.

Le liquide et le caoutchouc sont laissés en contact pendant 48 heures, temps après lequel l'éprouvette est retirée du solvant, rapidement roulée sur du papier Joseph, puis placée dans le pèse-filtre taré; l'ensemble est ensuite pesé.

REMARQUES

1°) La formule indiquée n'est valable que dans la mesure où le solvant n'extrait pas une partie du mélange. On remplace alors dans la formule précitée, p par le poids de l'échantillon après gonflement et évaporation totale du solvant.

2°) La densité du caoutchouc peut se mesurer facilement, en plaçant divers échantillons d'un vulcanisé dans une série de solutions, dont les densités sont comprises entre 0,95 et 1,4. La différence, dans la densité de 2 solutions successives étant de 0,02. On adoptera comme densité, celle de la solution dans laquelle un échantillon reste en équilibre après immersion.

- densités inférieures à 1, on pourra utiliser des solutions hydroalcooliques;
- densités supérieures à 1, on pourra employer des solutions aqueuses de nitrate de sodium.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M.L. STUDEBAKER - Nautschuk und Gummi 6, 193 (1953);
Rubber World 127, N° 2, 215 (1952)
M.L. STUDEBAKER - Rubber Age (N.Y.) 77, 69 (1955)
M.L. STUDEBAKER, E.W.D. HUFFMANN, A.C. WOLFE et
L.F. HANSON - Ind. Eng. Chem. 48, 162 (1956)
- (2) W.L. SMITH, H.H. POLLOCK et W.D. STEELE - J. Am. Chem.
Soc. 73, 2161 (1951)
- (3) R.S. SIMMONS et B.L. JOHNSON - Ind. Eng. Chem. 43,
146 (1951)
- (4) M. PIKE et W.F. WATSON - India Rubber J. 120, 1033 (1951)
M. PIKE et W.F. WATSON - J. Polymer Sci. 9, 229 (1952)
W.F. WATSON - Trans. Faraday Soc. 48, 1569 (1953)
W.F. WATSON - Trans. Faraday Soc. 49, 842 (1953)
W.F. WATSON - Trans. I.R.I. 29 N° 1, 32 (1953)
W.F. WATSON - Ind. Eng. Chem. 47, 1281 (1955)
G. AXREY, C.G. HOOKE et W.F. WATSON - J. Polymer Sci.
19, 1 (1956)
- (5) D.F. TWISS, A.L. HALL et R.V. HALL - Rev. Gén. Caout.
18, 134 (1941)
- (6) J. LEFRANÇOIS et R. FIORINI - Bull. Soc. Chim. 17,
215 (1950)
J. LEFRANÇOIS et R. FIORINI - Ind. Eng. Chem. 43, 181
(1951)
- (7) C. PINAZZI, A. MERTIAN et René M. BILLUART - Rev. Gén.
Caout. 32, 37 (1955)
- (8) C. PINAZZI et A. PAURAT - Travaux non publiés
- (9) J. LEFRANÇOIS et C. PINAZZI - Brevet Français N° 1.189.191

- (10) A. BAEYER - Ber. 5, 1092 (1872)
 - Ber. 19, 3004 (1886)
 - Ber. 25, 3477 (1892)
 - Ber. 27, 2411 (1894)
- (11) N. CARO - Ber. 25, 282 (1892)
- (12) R.M. GALT et E.M. GARRER - J. Am. Chem. Soc. 47, 1004 (1925)
- (13) T. BOEHM et E. PARLASCA - Arch. Phar. 270, 168 (1932)
- (14) R. DUBERNET et R. F. GILLET - Compt. Rendu. 210, 946 (1942)
- (15) M. KOEBNER - Chemiker Ztg. 54, 619 (1930)
- (16) F. MISCHIG - Z. Angew. Chem. 25, 1945 (1912)
- (17) H. HÖNEL - J. Gil. Col. Chem. Ass. 21, 260 (1932)
- (18) A. ZINKE, F. HANUS et E. ZIEGLER - J. Prakt. Chem. 151, 126 (1939)
- (19) A. ZINKE et E. ZIEGLER - Ber. 74, 541 (1941)
- (20) A. WOHL et F. HANUS - Ber. 45, 2046 (1912)
- (21) K. HULTZSCH - J. Prakt. Chem. 74, 1533 (1941)
 - Ber. 75, 106 (1942)
 - Kunststoffe 32, 69 (1942)
 - Angew. Chem. A. 60, 179 (1948)
 - Kunststoffe 4, 38 (1948)
 - Naturwissenschaften 35, 124 (1948)
- (22) H.V. EULER, E. ADLER, G. LILJUND et O. TÖRNQVIST - Ark. Kem. B. 15 N°9 (1941)
 H.V. EULER, E. ADLER, J.O. CEDWALL et O. TÖRNQVIST - Ark. Kem. A. 15 N°11 (1941)
 H.V. EULER, E. ADLER et J.O. CEDWALL - Ark. Kem. A. 14 N°14 (1941)
 H.V. EULER - Angew. Chem. 54, 458 (1941)
 H.V. EULER et S.V. KILBOSTEN - J. Prakt. Chem. A. 105, 10 (1941)
 H.V. EULER et E. ADLER - Ark. Kem. 2 N°14 (1942)

- (23) M. JUILLARD - Peintures, Pigments et Vernis 30, 37 (1954)
- (24) J.J. KEILIN et A. POLLAK - Ind. Eng. Chem. 39, 480 (1947)
- (25) West Virginia Pulp et Paper Co "Insulin" Bull. L.3., Bull. L.4. (1946)
- (26) E. HOPKINSON - Brevet Anglais 204.487 (1927)
- (27) I.G. Farbenindustrie - Brevet Français 630.983 (1927)
- (28) Societa Italiana Pirelli - Brevet Français 771.747 (1934)
- (29) W.J.S. NAUNTON et F.J. SIDDLE - India Rubber J. 82, 535 (1931)
- (30) H.L. GRUPE, R.H. KIENLE et British Thomson Houston Co - Brevet Anglais 395.217; India Rubber J. 86, 429 (1933)
- (31) Pinchin - Johnson Co. et A. BEVAN - Brevet Anglais 500.351 (1937)
- (32) R.G.R. BACON, E.H. FARMER et P. SCHIDROWITZ - Proceed. Rubber Techn. Conf. London p. 525 (1938)
R.G.R. BACON et I. SCHIDROWITZ - Trans. I.R.I. 15, 152 (1939)
- (33) Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis, G. MARTIN, R. THIOLLET et M. HIPPOLYTE - Brevet Français 972.806 (1951)
- (34) Société Auxiliaire de l'Institut Français du Caoutchouc - Brevet Français 961.294 (1950)
- (35) Société Anonyme des Pneumatiques Dunlop - Brevet Français 1.087.782 (1955)
- (36) Société dite : United States Rubber Company - Brevet Français 1.077.283 (1954)
- (37) Société dite : United States Rubber Company - Brevet Français 1.089.317 (1955)
- (38) C.F. FISH et A.M. MEYER - U.S.P. 2.659.706 (1953)

- (39) J. VAN ALPHEN - Preprint N° 2 0 Third Rubber Technology Conference, London (1954)
- (40) G.S. SPRENGLING et F. FREEMAN - J. Am. Chem. Soc. 72, 1982 (1950)
- (41) J.I. CUNNEEN, E.H. FARMER et H.P. KOCH - J. Chem. Soc. 6, 472 (1945)
- (42) J. LE BRAS et Mme J. DE MERLIER - Comp. rendu 231 Juillet (1950)
- (43) C. DUFRAISSE et P. COMPAGNON - Rev. Gén. Caout. 18, 39 (1941)
- (44) G. SNETS et M. CLAESSEN - J. Polymer Sci. 6, 289 (1952)
- (45) C.C. MOORE et W.F. WATSON - J. Polymer Sci. 19, 237 (1956)
- (46) W.R. SMITH - Encyclopedia of Chemical Technology T. 3 p. 24 Inter Science Encycl. New York (1943)
- (47) L.H. COHAN - Chem. Eng. News 22, 23, 2078 (1945)
- (48) A. LEROY et C. ELMER (cf. paper by A. LEROY and C. ELMER, summer delivered before the Joint Meeting of the Pittsburgh Diffraction Conference and the American Crystallographic Association) 4 Novembre 1954.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Action des rayons gamma sur les élastomères (conditions d'obtention des vulcanisats). Comparaison de leurs propriétés avec celles de caoutchoucs vulcanisés de façon classique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 décembre 1959,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.
